

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2002年 8月27日

Makoto ONO Q76400
THERMAL RECORDING MATERIAL
Date Filed: August 25, 2003
Darryl Mexic (202) 293-7060
2 of 4

出 願 番 号
Application Number:

特願2002-246952

[ST.10/C]:

[JP2002-246952]

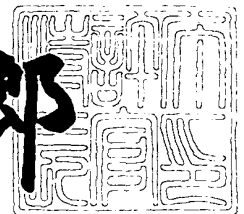
出 願 人
Applicant(s):

富士写真フイルム株式会社

2003年 6月 6日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3044316

【書類名】 特許願

【整理番号】 FSP-03890

【提出日】 平成14年 8月27日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B41M 5/26

【発明者】

 【住所又は居所】 静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

 【氏名】 大野 誠

【特許出願人】

 【識別番号】 000005201

 【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100079049

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 中島 淳

 【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

 【識別番号】 100084995

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 加藤 和詳

 【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

 【識別番号】 100085279

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 西元 勝一

 【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

 【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800120

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 感熱記録材料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上に、感熱記録層と、少なくともポリビニルアルコールと無機超微粒子を含有する保護層とを設けた感熱記録材料であって、更にホウ酸と水溶性ジルコニウム化合物を含有することを特徴とする感熱記録材料。

【請求項 2】 前記ホウ酸と水溶性ジルコニウム化合物の含有量が、感熱記録材料中の全ポリビニルアルコールに対して、それぞれ 10～30 質量%及び 0.1～10 質量%であることを特徴とする請求項 1 に記載の感熱記録材料。

【請求項 3】 前記無機超微粒子が、平均粒径が 0.05～0.20 μm の硫酸バリウムであることを特徴とする請求項 1 に記載の感熱記録材料。

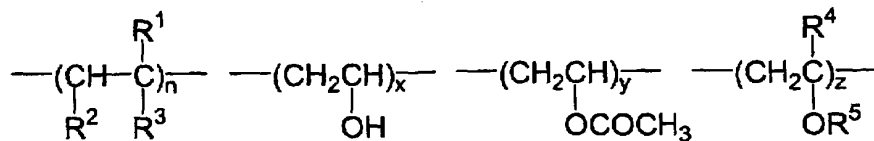
【請求項 4】 前記ポリビニルアルコールが、長鎖アルキルエーテル変性ポリビニルアルコールであることを特徴とする請求項 1 に記載の感熱記録材料。

【請求項 5】 前記長鎖アルキルエーテル変性ポリビニルアルコールが、炭素原子数が 8～20 のアルキルエーテル基で変性されたポリビニルアルコールであることを特徴とする請求項 4 に記載の感熱記録材料。

【請求項 6】 前記長鎖アルキルエーテル変性ポリビニルアルコールが、下記一般式 (A) で表されるポリビニルアルコールであることを特徴とする請求項 4 に記載の感熱記録材料。

【化 1】

一般式 (A)



〔一般式 (A) 中、 R^1 は水素原子、メチル基、又は $-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{M}$ を表し、 R^2 は水素原子、又は $-\text{CO}_2\text{M}$ を表し、 R^3 は水素原子、 $-\text{CO}_2\text{M}$ 、アミノ基、アミド基、置換アミド基、ヒドロキシ基、グリシジル基、スルホン酸基、ポリエチレンオキシド基、ポリプロピレンオキシド基、又はこれらの官能基を有する

基を表し、 R^4 は水素原子又はメチル基を表し、 R^5 は炭素原子数 8～20 のアルキル基を表す。該Mは水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基、Na、K、又はLiを表す。n、x、y、zはそれぞれ重合度を表す。]

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、サーマルヘッド等を用いて画像の記録を行う感熱記録材料に関し、特に高速・高エネルギー下に同一面に複数回印画を行なうのに好適な多色感熱記録材料に関する。

【0002】

【従来の技術】

感熱記録は、その記録装置が簡便で信頼性が高くメンテナンスが不要であることから近年目覚ましく発展している。その感熱記録材料としては従来から電子供与性無色染料と電子受容性化合物との反応を利用したもの、ジアゾニウム塩化合物とカプラーとの反応を利用したものなどが広汎に知られている。

【0003】

サーマルヘッドを用いて画像の記録を行なう感熱記録材料、特に高速で高エネルギー下で同一面に複数回、印画を行なう多色の感熱記録材料の場合、サーマルヘッドの保護膜の材質や形状等に適合したヘッドマッチング性を有するだけでなく、更にヘッド汚れやヘッド磨耗を発生させずに高品質の画像を長期に亘って安定して記録できることが肝要である。

【0004】

通常、感熱記録材料の印画最表面には保護層が設けられることが多いため、感熱記録材料のサーマルヘッド適性は保護層の性能によって決定付けられることが多い。

また、感熱記録材料の光沢度を向上させるためには、印画最表面である保護層の平滑度を向上させることが重要である。しかしながら、保護層の表面平滑度を上げるとサーマルヘッドとの摩擦力が増大し印画トルクが大きくなってしまう。印画トルクとは、サーマルヘッドを用いて印画する際の動摩擦係数を意味し、こ

の印画トルクが大きいと、印画時に発色濃度のムラ、いわゆる負荷変動ムラを生じ、画質の低下を来たしてしまう。

【0005】

この為、高品質の画像を記録するためには、印画トルクの低減を図ることが重要となる。この印画トルクは潤滑剤を多く用いたり保護層の硬度を上げたりすることで、ある程度低減させることができる。しかし、潤滑剤を多く用いると、印画時に感熱記録材料の表面可塑化による変形が大きく、感熱記録材料の表面光沢が低下してしまう。また、バインダーの硬化剤等を多く用いると保護層の硬度を上げることはできるが、保護層の疎水性が低下し、印画時に保護層表面の潤滑剤が拡散しやすくなり、感熱記録材料の表面に潤滑剤を保持出来なくなる。この様に、印画時に保護層表面の潤滑剤が少なくなると面荒れ等を引き起こす原因となり、印画トルクを低減することもできず、返って感熱記録材料の光沢度を低下させてしまうことになる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

上述の様に、高い光沢度を有し、且つ印画トルクを軽減して濃度ムラを減少させ、高品質の画像を記録することができる感熱記録材料は未だ提供されていないのが現状である。

従って、本発明の目的は、高速・高エネルギー下で同一面に複数回印画を行なう感熱記録材料において、高い光沢度を維持しながら、高品質の画像を記録することができる感熱記録材料を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

上記の課題を解決する為の本発明の手段は、以下の通りである。即ち、

<1> 支持体上に、感熱記録層と、少なくともポリビニルアルコールと無機超微粒子を含有する保護層とを設けた感熱記録材料であって、更にホウ酸と水溶性ジルコニウム化合物を含有することを特徴とする感熱記録材料。

<2> 前記ホウ酸と水溶性ジルコニウム化合物の含有量が、感熱記録材料中の全ポリビニルアルコールに対して、それぞれ10～30質量%及び0.1～10

質量%であることを特徴とする上記<1>に記載の感熱記録材料。

<3> 前記無機超微粒子が、平均粒径が0.05~0.20 μmの硫酸バリウムであることを特徴とする上記<1>に記載の感熱記録材料。

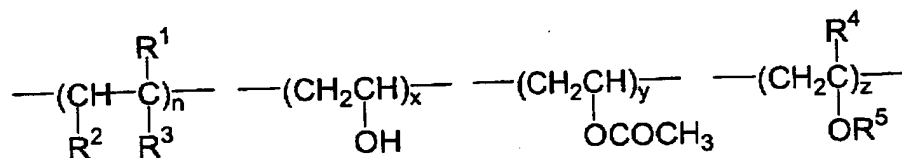
<4> 前記ポリビニルアルコールが、長鎖アルキルエーテル変性ポリビニルアルコールであることを特徴とする上記<1>に記載の感熱記録材料。

<5> 前記長鎖アルキルエーテル変性ポリビニルアルコールが、炭素原子数が8~20のアルキルエーテル基で変性されたポリビニルアルコールであることを特徴とする上記<4>に記載の感熱記録材料。

<6> 前記長鎖アルキルエーテル変性ポリビニルアルコールが、下記一般式(A)で表されるポリビニルアルコールであることを特徴とする上記<4>に記載の感熱記録材料。

【化2】

一般式(A)



〔一般式(A)中、R¹は水素原子、メチル基、又は-CH₂CO₂Mを表し、R²は水素原子、又は-CO₂Mを表し、R³は水素原子、-CO₂M、アミノ基、アミド基、置換アミド基、ヒドロキシ基、グリシジル基、スルホン酸基、ポリエチレンオキシド基、ポリプロピレンオキシド基、又はこれらの官能基を有する基を表し、R⁴は水素原子又はメチル基を表し、R⁵は炭素原子数8~20のアルキル基を表す。該Mは水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基、Na、K、又はLiを表す。n、x、y、zはそれぞれ重合度を表す。〕

【0008】

【発明の実施の形態】

本発明の感熱記録材料は、支持体上に、感熱記録層と、少なくともポリビニルアルコールと無機超微粒子を含有する保護層とを設けた感熱記録材料であって、更にホウ酸と水溶性ジルコニウム化合物を含有することを特徴とする。この様な

構成をすることにより、本発明の感熱記録材料は、高光沢を維持したまま、印画時の負荷変動ムラを低下させ、印画トルクを軽減して濃度ムラを無くし、高品質の画像を記録することができる。更に、感熱記録材料の表面耐水性が向上するため、プリント開始時等に、記録装置内で凝結によって生じた水滴が感熱記録材料の印画面に転写することに起因する画質の低下も防止することができる。

【 0 0 0 9 】

本発明の感熱記録材料は、支持体上に感熱記録層と保護層とがこの順に設けられるが、更に目的に応じて適宜選択したその他の層、例えば、支持体と感熱記録層との間に設ける下塗り層や、複数の感熱記録層の間に設ける中間層、及び感熱記録層と保護層との間に設ける光透過率調整層等を有していてもよい。

ここで、本発明においては、上記ホウ酸と水溶性ジルコニウム化合物は、保護層用塗布液に含有させて或いは感熱記録層用塗布液に含有させて付与してもよく、又はこれら以外の上記その他の層を形成する塗布液に含有させて付与することもできる。特に不具合が発生しない場合は、保護層或いは感熱記録層用の塗布液に含有させて使用してもよいが、他の成分との望ましくない反応若しくは相互作用を引き起こす恐れのある場合などには、中間層用塗布液等に含有させて付与し、拡散により目的の層に移行させる方法を採用することができる。

以下、本発明を構成する主要な層及びその成分等について詳細に説明する。

【 0 0 1 0 】

(保護層)

保護層は、感熱記録層のスティッキング特性を改善し感熱記録層を溶剤や外気等から保護するために設けられる層である。本発明における保護層は、少なくともバインダーとしてのポリビニルアルコール樹脂と充填剤としての無機超微粒子を含有して構成され、必要に応じてその他の各種添加剤及び充填剤等を含んでもよい。

【 0 0 1 1 】

(ポリビニルアルコール)

本発明における保護層のバインダー樹脂としては、ポリビニルアルコールが用いられる。該ポリビニルアルコールは、本発明の効果を損なわない範囲で従来よ

り公知のポリビニルアルコールの中から適宜選定することができ、具体的には例えば特開 2 0 0 0 - 1 1 8 1 3 3 号に記載のもの等が挙げられる。

本発明のポリビニルアルコールの平均重合度としては、6 0 0 ~ 2 0 0 0 が好ましく、1 2 0 0 ~ 1 8 0 0 が更に好ましい。

本発明に用いるポリビニルアルコールはその誘導体も含み、該誘導体ポリビニルアルコールとしては、アルキルエーテル変性ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、カルボキシル変性ポリビニルアルコール、疎水性基変性ポリビニルアルコール、エチレン変性ポリビニルアルコール、イタコン酸変性ポリビニルアルコール等が好ましく、特にアルキルエーテル変性ポリビニルアルコールが好ましい。

【 0 0 1 2 】

本発明の保護層においては、ポリビニルアルコールの他に必要に応じ他のバインダーを併用してもよい。この様な他のバインダーとしては、例えば、酢酸ビニル-アクリルアミド共重合体、珪素変性ポリビニルアルコール、澱粉、変性澱粉、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ゼラチン類、アラビアゴム、カゼイン、スチレン-マレイン酸共重合体加水分解物、スチレン-マレイン酸共重合体ハーフエステル加水分解物、イソブチレン-無水マレイン酸共重合体加水分解物、ポリアクリルアミド誘導体、ポリビニルピロリドン、ポリスチレンスルホン酸ソーダ、アルギン酸ソーダ等の水溶性高分子及びスチレン-ブタジエンゴムラテックス、アクリロニトリル-ブタジエンゴムラテックス、アクリル酸メチル-ブタジエンゴムラテックス、酢酸ビニルエマルジョン等の合成ゴムラテックス、合成樹脂エマルジョン等が挙げられる。

【 0 0 1 3 】

本発明のバインダーを構成するポリビニルアルコールのガラス転移温度 (T_g) としては 1 5 0 °C 以下、好ましくは 0 °C ~ 1 3 0 °C の範囲、特に好ましくは 4 0 °C ~ 1 0 0 °C のものである。

【 0 0 1 4 】

保護層中のポリビニルアルコールの含有量としては、2 5 ~ 8 0 質量% が好ましく、4 0 ~ 7 0 質量% が更に好ましい。他のバインダーを併用する場合には、

バインダー全体として上記含有量を満たすのが望ましい。

【0015】

(長鎖アルキルエーテル変性ポリビニルアルコール)

本発明の感熱記録材料においては、上記アルキルエーテル変性ポリビニルアルコールとして、長鎖アルキルエーテル変性ポリビニルアルコールが好ましく、該長鎖アルキルエーテル変性ポリビニルアルコールを用いることにより、充填剤として用いる無機超微粒子の分散性を向上させて、感熱記録材料の表面平滑性を向上させ、該無機超微粒子の添加による光沢度の低下を補償することができる。

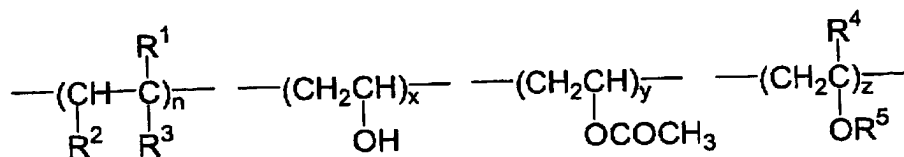
【0016】

更に、上記長鎖アルキルエーテル変性ポリビニルアルコールとしては、炭素原子数が8～20のアルキルエーテル基で変性されたアルキルエーテル変性ポリビニルアルコールであることが好ましく、特に下記一般式(A)で表されるアルキルエーテル変性ポリビニルアルコールが最も好ましい。

【0017】

【化3】

一般式(A)



【0018】

上記一般式(A)において、 R^1 は水素原子、メチル基、又は $-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{M}$ を表し、 R^2 は水素原子、又は $-\text{CO}_2\text{M}$ を表し、 R^3 は水素原子、 $-\text{CO}_2\text{M}$ 、アミノ基、アミド基、置換アミド基、ヒドロキシ基、グリシジル基、スルホン酸基、ポリエチレンオキサイド基、ポリプロピレンオキサイド基、又はこれらの官能基を有する基を表し、 R^4 は水素原子又はメチル基を表し、 R^5 は炭素原子数8～20のアルキル基を表す。

これらの中でも、 R^1 、 R^2 、 R^4 が水素原子であり R^3 が $-\text{CO}_2\text{M}$ である組合せ、及び R^2 と R^4 が水素原子であり R^1 が $-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{M}$ であり R^3 が $-\text{CO}_2\text{M}$

である組合せが好ましい。

【0019】

上記一般式 (A) おいて、Mは水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基、Na、KまたはLiを表す。

【0020】

上記一般式 (A) において、R⁵は長鎖アルキル基、即ち、炭素数8以上、好ましくは炭素数8～20のアルキル基を表す。アルキル基は直鎖でも分岐構造でもよく、また、アリール基等の置換基を有していてもよい。この中でも、潤滑性を向上させる点で炭素数8～16のアルキル基がさらに好ましく、炭素原子数12のドデシル基が特に好ましい。

【0021】

上記一般式 (A) において、n、x、y、zは、それぞれ重合度を表す。nは0～20が好ましく、0～10がより好ましい。nの値が大きい場合には、酸性基が増加しゼラチンとの相溶性が良化する。T_g（ガラス転移点）以下でのガスバリア性等、ポリビニルアルコールの特性を引き出すことができる点で、xは60～99が好ましく、75～95が更に好ましい。yは0～20が好ましい。zは、感熱記録ヘッドとの耐摩擦性、潤滑性の点で大きい方が好ましいが、溶解性、水溶液の粘度の点で限度があり、n、x、y、zの総和に対し、0.5～10%の値が好ましく、より好ましくは1～5%である。

【0022】

これらの長鎖アルキルエーテル変性ポリビニルアルコールのT_g（ガラス転移点）としては、50℃以上が好ましく、60℃以上が更に好ましい。T_gが50℃未満の場合、耐傷性が低下する場合があります好ましくない。

【0023】

本発明における保護層内に、長鎖アルキルエーテル変性ポリビニルアルコールは該保護層の乾燥質量に対して50質量%以上含有されることが好ましく、80質量%以上含有されることが更に好ましい。該長鎖アルキルエーテル変性ポリビニルアルコールの含有量が50質量%未満だと、上述の長鎖アルキルエーテル変性ポリビニルアルコールによる利点が十分に発揮されないことがある。

【 0 0 2 4 】

上記長鎖アルキルエーテル変性ポリビニルアルコールを用いた保護層の表面には長鎖アルキル基が配向され易い。このような表面は印画トルクを低減させるため、印画故障が無くなり、印画面の平滑性（光沢性）向上および発色濃度の向上が可能となる。また、表面の静摩擦および動摩擦の低下はプリンターでのメディアの走行性を良好なものとする。更に、長鎖アルキルエーテル変性ポリビニルアルコールは、ポリビニルアルコール系の特徴である耐光性、被膜強度に優れるという特性を発揮するとともに、表面に疎水性基が配向していることから耐水性も向上する。

【 0 0 2 5 】

本発明の保護層においては、上記長鎖アルキルエーテル変性ポリビニルアルコールの他に必要に応じ他のバインダーを併用してもよい。該他のバインダーとしては、例えば、酢酸ビニル－アクリルアミド共重合体、珪素変性ポリビニルアルコール、澱粉、変性澱粉、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ゼラチン類、アラビアゴム、カゼイン、スチレン－マレイン酸共重合体加水分解物、スチレン－マレイン酸共重合体ハーフエステル加水分解物、イソブチレン－無水マレイン酸共重合体加水分解物、ポリアクリルアミド誘導体、ポリビニルピロリドン、ポリスチレンスルホン酸ソーダ、アルギン酸ソーダ等の水溶性高分子及びスチレン－ブタジエンゴムラテックス、アクリロニトリル－ブタジエンゴムラテックス、アクリル酸メチル－ブタジエンゴムラテックス、酢酸ビニルエマルジョン等の合成ゴムラテックス、合成樹脂エマルジョン等が挙げられる。

【 0 0 2 6 】

上記バインダーの中でも、ポリビニルアルコール又はその誘導体（以下、総称して「ポリビニルアルコール」という場合がある。）が好ましく、具体的には、特開 2 0 0 0 - 1 1 8 1 3 3 号に記載のもの等が好適に挙げられる。

【 0 0 2 7 】

上記バインダーを構成する高分子の T_g （ガラス転移点）は、 150°C 以下、好ましくは $0^{\circ}\text{C} \sim 130^{\circ}\text{C}$ 、特に好ましくは $40^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ である。

【0028】

本発明の保護層中のバインダーの含有量としては、保護層全体に対して25～80質量%が好ましく、40～70質量%が更に好ましい。

【0029】

(ハウ酸)

本発明の感熱記録材料には、上記保護層の硬度や強度を高める目的で、上述のポリビニルアルコールの硬膜剤であるハウ酸を含有させる。

感熱記録材料中の上記ハウ酸の含有量は、感熱記録材料の記録面側に設けられる層に用いられるポリビニルアルコールの総量に対して10～30質量%が好ましく、該含有量は14～28質量%がより好ましく、特に18～24質量%が最も好ましい。ハウ酸含有量が感熱記録材料の上記全ポリビニルアルコールに対して10質量%未満であると、保護層等において十分な膜硬度ないし膜強度が得られないことがあり、また該含有量が30質量%を超えると、潤滑剤が印画時に拡散し易くなり、結果として保護層の疎水性が低下し、画質の低下や光沢度の低下の原因となる場合がある。

【0030】

支持体上に各層を設ける工程において、本発明で用いるハウ酸は、各層いずれの塗布液にも添加することができる。また、保護層を初めポリビニルアルコール樹脂を用いる各層用の何れの塗布液であっても、該塗布液のpHを調整することにより添加することができる。その中でも、硬膜剤として働く本発明のハウ酸は、他の成分との望ましくない反応或いは相互作用等を避ける観点から、中間層用塗布液に添加するのが好ましい。中間層等の塗布液に添加されたハウ酸は、保護層や感熱記録層及び中間層等を支持体上に形成する際、各塗布液を支持体上に塗布するのと略同時に他の層にまで速やかに拡散し、保護層用塗布液等に含まれるポリビニルアルコールと架橋反応を起こすことが出来る。

【0031】

尚、上記硬膜剤としては、本発明の効果を損なわない範囲で、上記ハウ酸以外の公知の架橋剤と併用することもできる。この様な公知の架橋剤としては、例えば、ビニルスルホン系化合物、アルデヒド系化合物（ホルムアルデヒド、グルタ

ールアルデヒド等)、エポキシ系化合物、オキサジン系化合物、トリアジン系化合物、特開昭62-234157号公報に記載の高分子硬膜剤、メチル化メラミン、ブロックダイソシアネート、メチロール化合物、カルボジイミド樹脂等を挙げることができる。

【0032】

(水溶性ジルコニウム化合物)

また、本発明の感熱記録材料においては、負荷変動ムラを低下させ印画トルクを軽減して濃度ムラを減少する等の目的で、上記ホウ酸と共に水溶性ジルコニウム化合物を含有させる。

感熱記録材料中の上記水溶性ジルコニウム化合物の含有量は、感熱記録材料の記録面側に設けられた層に用いられるポリビニルアルコールの総量に対して0.1～10質量%が好ましく、該含有量は0.3～8質量%がより好ましく、特に0.5～6質量%が最も好ましい。この水溶性ジルコニウム化合物の含有量が感熱記録材料の全ポリビニルアルコールに対して0.1質量%未満であると、保護層等において印画トルクを十分に低減できないことがあり、また該含有量が10質量%を超えると、共存する無機微粒子分散物や潤滑剤微粒子乳化物との相互作用により、光沢度の低下の原因となることがある。

【0033】

本発明の感熱記録材料に用いられる水溶性ジルコニウム化合物としては、ジルコニウムの金属塩又は錯体が挙げられる。本明細書において、「水溶性」ジルコニウム化合物とは、25℃の水100gに対して1g以上の溶解性を有するものを指し、該溶解性としては5g以上が好ましく、10g以上がより好ましい。

上記水溶性ジルコニウム化合物の具体例としては、例えば、ジルコニウムアセチルアセトネート、酢酸ジルコニル、硫酸ジルコニル、炭酸ジルコニウムアンモニウム、炭酸ジルコニウムカリウム、オクチル酸ジルコニル、硝酸ジルコニル、オキシ塩化ジルコニウム、ヒドロキシ塩化ジルコニウム、等が挙げられる。

これらの中でも、特に酢酸ジルコニル、炭酸ジルコニウムアンモニウム、炭酸ジルコニウムカリウム、硝酸ジルコニウムが好ましい。

また、水溶性ジルコニウム化合物として市販されているもの、例えば、ニュー

テックス（株）製の商品名「ジルコゾル A C 7」、「ジルコゾル H A」、「ジルコゾル Z A - 2」、「ジルコゾル Z N」等も好適に使用できる。

【 0 0 3 4 】

支持体上に各層を設ける工程において、本発明の水溶性ジルコニウム化合物は、各層いずれの塗布液にも添加することができる。その中でも、水溶性ジルコニウム化合物は、他の成分との望ましくない反応或いは相互作用等の恐れが無い場合は、直接に保護層用塗布液に添加して使用してよい。また中間層用塗布液等に添加して付与してもよく、その場合、該塗布液に添加された水溶性ジルコニウム化合物は、各層を支持体上に形成する際、各塗布液を支持体上に塗布するのと同様に同時に他の層にまで拡散し、保護層内に速やかに移行して効力を発揮することが出来る。

【 0 0 3 5 】

尚、上記水溶性ジルコニウム化合物は、本発明の効果を損なわない範囲で、他の公知の水溶性金属塩や疎水性金属塩化合物と併用してもよい。併用できるものとしては、例えば、マグネシウム、アルミニウム、カルシウム、スカンジウム、チタン、バナジウム、マンガン、鉄、ニッケル、銅、亜鉛、ガリウム、ゲルマニウム、ストロンチウム、イットリウム、モリブデン、インジウム、バリウム、ランタン、セリウム、プラセオジミウム、ネオジミウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、ジスロプロシウム、エルビウム、イッテルビウム、ハフニウム、タンゲステン、ビスマス等の金属塩又は錯体が挙げられる。

【 0 0 3 6 】

（無機超微粒子）

本発明における保護層には、前述のポリビニルアルコールと共に無機超微粒子が含有される。この様に粒径の極微小な無機超微粒子を用いることにより、表面の平滑性を損なわずに高い硬度を保持することができる。

【 0 0 3 7 】

本明細書において、「無機超微粒子」とは、平均一次粒径が $0.5 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.2 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.15 \mu\text{m}$ 以下の無機微粒子のことを意味し、この様な無機超微粒子であればその材質等には特に制限はないが、

分散液での最大粒子径（分散液中での粒径分布の大きい方での閾値）が $0.5 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.4 \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、特に $0.35 \mu\text{m}$ 以下が好ましい。また、分散液での平均粒径が $0.35 \mu\text{m}$ 以上の（凝集）粒子の頻度が 5 % 以下、好ましくは 1 % 以下であり、特に $0.25 \mu\text{m}$ 以上の（凝集）粒子の頻度が 5 % 以下であることが好ましい。尚、粒子径は公知の方法、例えば「C O U L T E R N 4 型」サブミクロン粒径分析装置（日科機製）などにより測定することができる。

【 0 0 3 8 】

本発明で用いられる無機超微粒子としては、コロイダルシリカ、硫酸バリウム、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化鉛、酸化ジルコニウム、アルミナ等が挙げられ、中でもコロイダルシリカ、硫酸バリウム、アルミナが好ましく、特に平均粒径が $0.05 \sim 0.20 \mu\text{m}$ の硫酸バリウムが、電荷や pH などの影響を受けにくく、保護層塗布液中での分散物の安定性が高いので好ましい。

【 0 0 3 9 】

本発明に好適に使用し得る無機超微粒子の具体例としては、例えば、堺化学工業（株）製の商品名「B A R I F I N E B F - 2 1、B F - 2 0」の様な硫酸バリウム、日産化学（株）製の商品名「スノーテックス O」の様なコロイダルシリカ、日産化学（株）製の商品名「N Z R - A」の様な酸化ジルコニウム、堺化学工業（株）製の商品名「F I N E X - 7 5」の様な酸化亜鉛、石原産業（株）製の商品名「T T O - 5 5」の様な酸化チタン、及び日本アエロジル（株）製の商品名「A E R O S I L 2 0 0」の様なシリカ等が挙げられる。

【 0 0 4 0 】

本発明における保護層は、粒径の異なる 2 種以上の無機超微粒子を含有してもよく、該無機超微粒子中の 2 種としては、例えば硫酸バリウムとコロイダルシリカとの組合せ等が挙げられる。粒径の微小なコロイダルシリカを用いることにより、表面の平滑性を変化させずに高い硬度を保持することができる。更に、コロイダルシリカのみでは、親水性が高いため、潤滑剤が拡散して感熱記録材料表面に潤滑剤が保持できなくなる場合があるが、硫酸バリウムを併用することにより必要量の潤滑剤を感熱記録材料表面に安定して存在させることができる。これに

より、本発明の感熱記録材料は、その表面の平滑性を維持して高光沢であると共に、その表面が高い硬度を保持し、かつその表面に潤滑剤が安定して存在することにより、ヘッドの汚れを防止して、高画質な画像を安定して出力することができる。

【0041】

上記硫酸バリウムの平均粒径は、 $0.05 \sim 0.20 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.10 \sim 0.15 \mu\text{m}$ がさらに好ましく、コロイダルシリカの平均粒径は、 $10 \sim 50 \text{nm}$ が好ましく、 $10 \sim 30 \text{nm}$ がさらに好ましく、 $15 \sim 25 \text{nm}$ が特に好ましい。また、保護層中のコロイダルシリカの含有量は、硫酸バリウムに対して $8 \sim 24$ 質量%が好ましく、 $8 \sim 16$ 質量%がさらに好ましく、 $8 \sim 10$ 質量%が特に好ましい。硫酸バリウムおよびコロイダルシリカの粒径が上記範囲になく、酸バリウムおよびコロイダルシリカの含有割合が上記範囲にない場合には、高光沢を維持できない場合が生じたり、また、ヘッド汚れが顕著となって、多数の画像を支障なく形成することが困難となる場合がある。

【0042】

上記硫酸バリウムおよびコロイダルシリカは、全無機超微粒子中、 60 質量%以上含まれていることが好ましく、 75 質量%以上含まれていることがより好ましく、 85 質量%以上含まれていることが更に好ましい。該硫酸バリウムおよびコロイダルシリカが 60 質量%以上含まれていることにより、上記効果を有効に発揮することができる。

【0043】

本発明で無機超微粒子を添加する方法としては、微粒子同士の凝集を防止し、樹脂粒子表面への均一な吸着を達成するために、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、ポリビニルアルコールの様な水性分散樹脂と共に樹脂溶液として添加する方法、コロイド分散物を各種ミル等で調製した後、添加する方法などを採用することが、効果及び製造容易性の観点から好ましい。

また、上記バインダー樹脂と無機超微粒子との配合割合（バインダー／無機超微粒子）は、質量比で、 $0.8/0.5 \sim 0.8/0.15$ が好ましく、 $0.8/0.45 \sim 0.8/0.3$ がより好ましい。

【0044】

なお、上記保護層には、雲母等を含む無機質の層状化合物、酸化カルシウム、酸化亜鉛、酸化チタン、水酸化アルミニウム、カオリン、合成珪酸塩、非晶質シリカ、尿素ホルマリン樹脂粉末等の顔料を添加してもよい。

【0045】

(感熱記録層)

本発明の感熱記録材料においては、光定着型感熱記録層として、最大吸収波長 $365 \pm 40 \text{ nm}$ であるジアゾニウム塩化合物と該ジアゾニウム塩化合物と反応して呈色するカプラー化合物とを含有する光定着型感熱記録層と、最大吸収波長 $425 \pm 40 \text{ nm}$ であるジアゾニウム塩化合物と該ジアゾニウム塩化合物と反応して呈色するカプラー化合物とを含有する光定着型感熱記録層とを有することが好ましい。

【0046】

更に本発明の感熱記録材料は、最大吸収波長が 380 nm 未満のジアゾニウム塩化合物と該ジアゾニウム塩化合物と反応して呈色するカプラー化合物とを含有する光定着型感熱記録層と、最大吸収波長が 390 nm を超えるジアゾニウム塩化合物と該ジアゾニウム塩化合物と反応して呈色するカプラー化合物とを含有する光定着型感熱記録層とを有する場合にも適用される。

【0047】

また、複数の光定着型感熱記録層を有する場合においては、各光定着型感熱記録層の色相を変えることにより、多色の感熱記録材料が得られる。即ち、各光定着型感熱記録層の発色色相を減色混合における3原色（イエロー、マゼンタ、シアン）となる様に選べば、フルカラーの画像記録が可能となる。この場合、支持体面に直接に積層（光定着型感熱記録層の最下層）される光定着型感熱記録層の発色機構は、電子供与性染料と電子受容性染料との組み合わせに限らず、例えば、ジアゾニウム塩と該ジアゾニウム塩と反応し呈色するカプラーとからなるジアゾ発色系、塩基性化合物と接触して発色する塩基発色系、キレート発色系、求核剤と反応して脱離反応を起こし発色する発色系等の何れでもよく、この光定着型感熱記録層上に最大吸収波長が異なるジアゾニウム塩化合物と該ジアゾニウム塩

化合物と反応し呈色するカプラー化合物とを各々含有する光定着型感熱記録層を2層以上設けるのが好ましい。

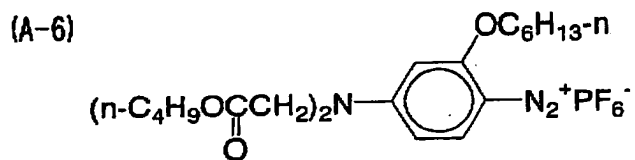
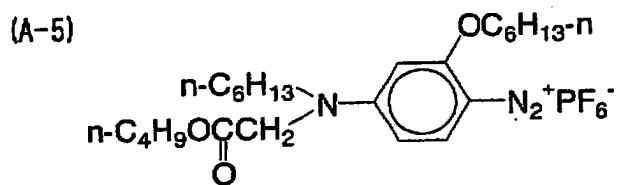
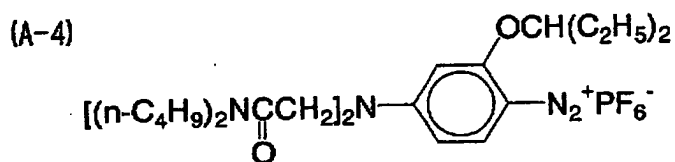
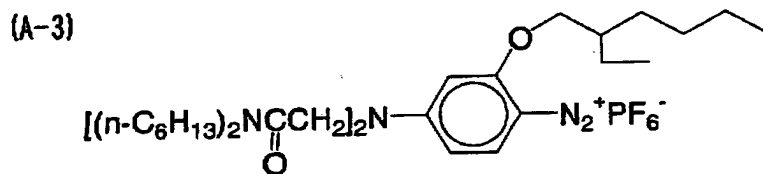
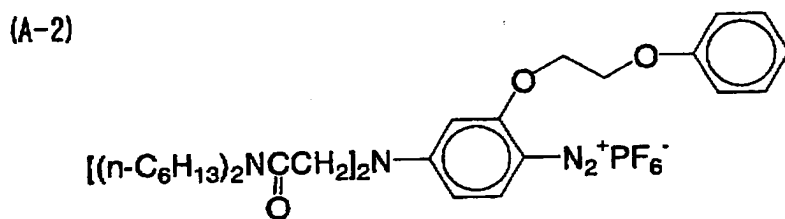
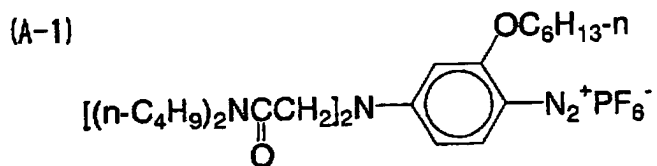
【0048】

本発明において、光定着型感熱記録層に用いられる発色成分としては、従来公知のものが使用できるが、特にジアソニウム塩化合物とカプラー化合物との反応を利用したもの、又は電子供与性無色染料と電子受容性化合物との反応を利用したものが好ましく、ジアソニウム塩化合物と該ジアソニウム塩化合物と熱時反応して呈色するカプラーを含有する光定着型感熱記録層に用いられる化合物は、ジアソニウム塩化合物、該ジアソニウム塩化合物と反応して色素を形成しうるカプラー化合物及びジアソニウム塩化合物とカプラーとの反応を促進する塩基性物質等が挙げられる。該ジアソニウム塩化合物、カプラー化合物、塩基物質などは、特公平4-75147号公報、特公平6-55546号公報、特公平6-79867号公報、特開平4-201483号公報、特開昭60-49991号公報、特開昭60-242094号公報、特開昭61-5983号公報、特開昭63-87125号公報、特開平4-59287号公報、特開平5-185717号公報、特開平7-88356号公報、特開平7-96671号公報、特開平8-324129号公報、特開平9-38389号公報、特開平5-185736号公報、特開平5-8544号公報、特開昭59-190866号公報、特開昭62-55190号公報、特開昭60-6493号公報、特開昭60-259492号公報、特開昭63-318546号公報、特開平4-65291号公報、特開平5-185736号公報、特開平5-204089号公報、特開平8-310133号公報、特開平8-324129号公報、特開平9-156229号公報、特開平9-175017号公報、などに詳しく記載されている。それらの具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0049】

〈ジアソニウム塩化合物の具体例〉

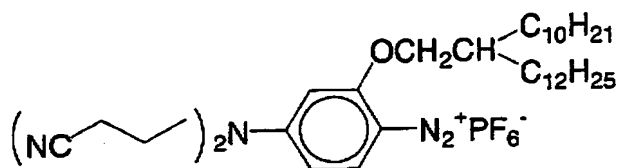
【化 4】



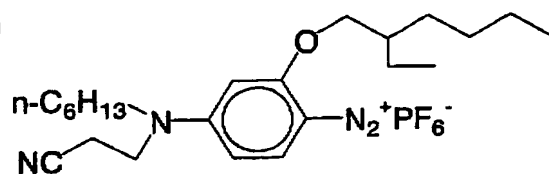
【 0 0 5 0 】

【化 5】

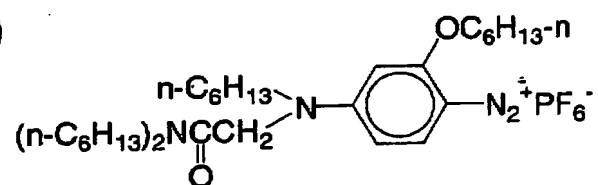
(A-7)



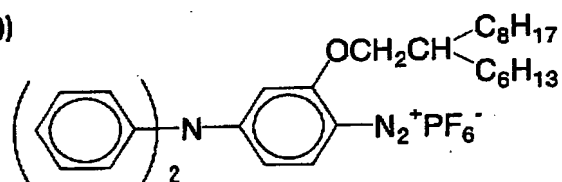
(A-8)



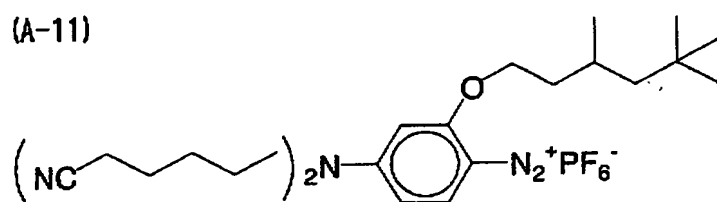
(A-9)



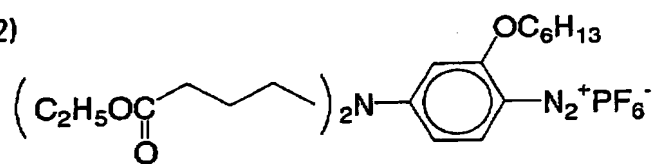
(A-10)



(A-11)



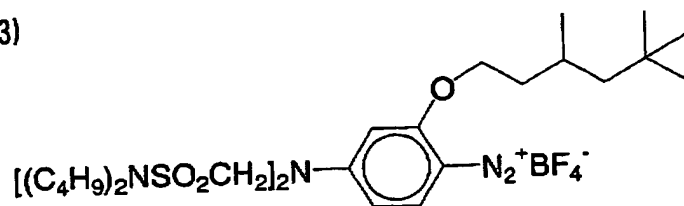
(A-12)



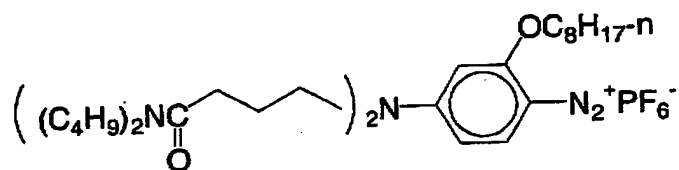
【 0 0 5 1】

【化 6】

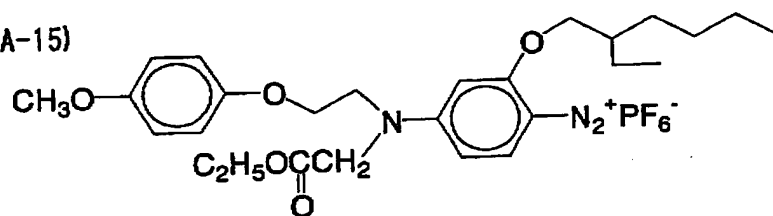
(A-13)



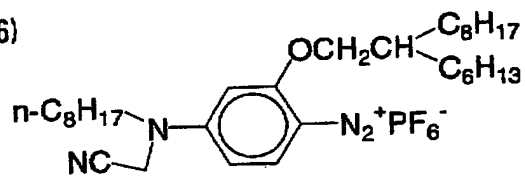
(A-14)



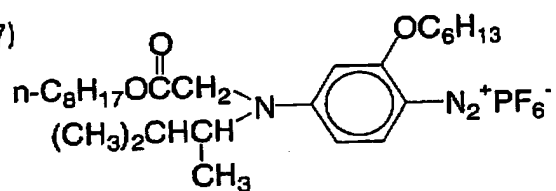
(A-15)



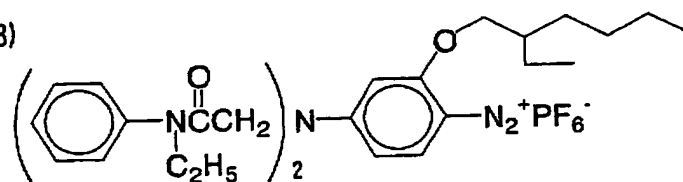
(A-16)



(A-17)

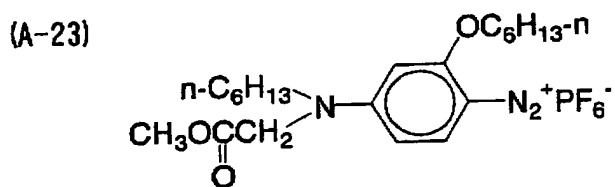
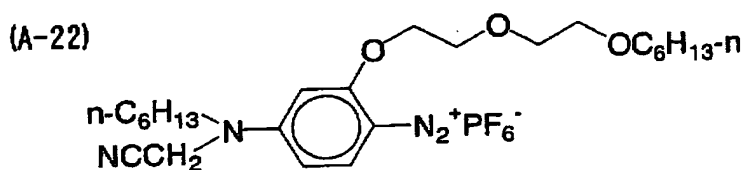
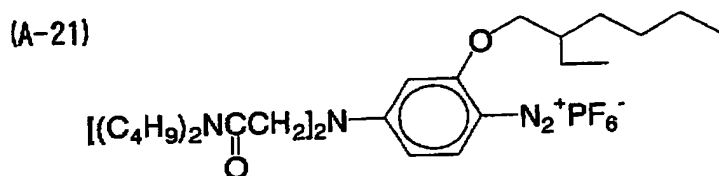
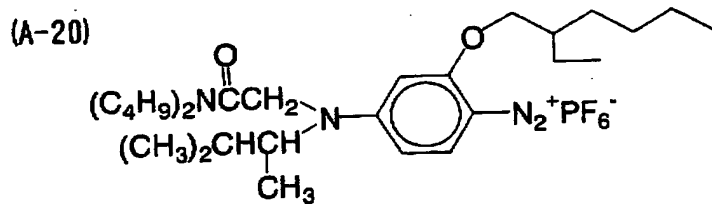
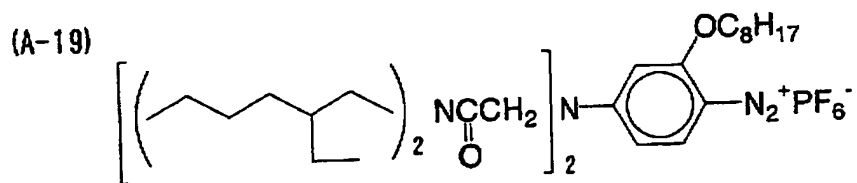


(A-18)



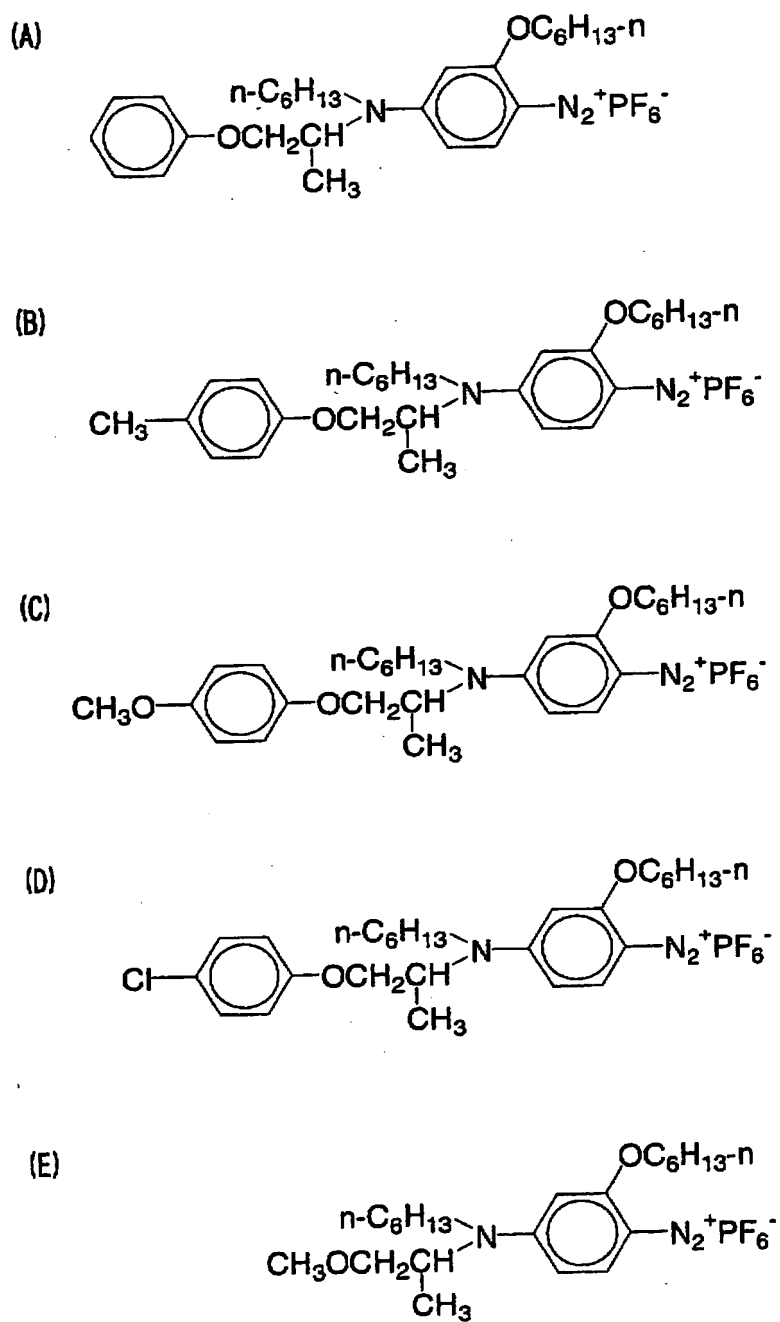
【 0 0 5 2 】

【化 7】



【0053】

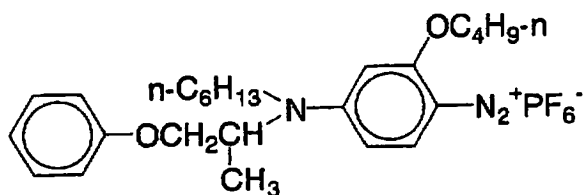
【化 8】



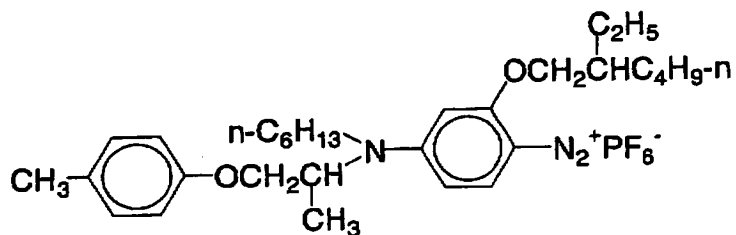
【 0 0 5 4 】

【化 9】

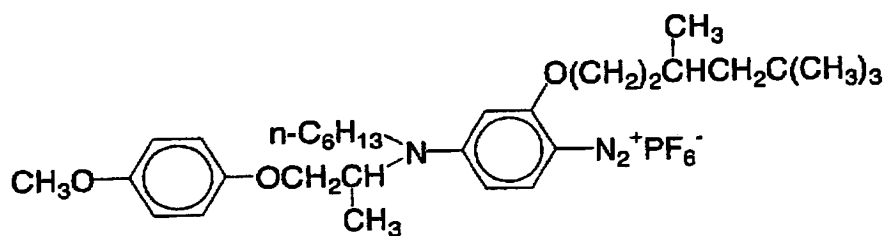
(F)



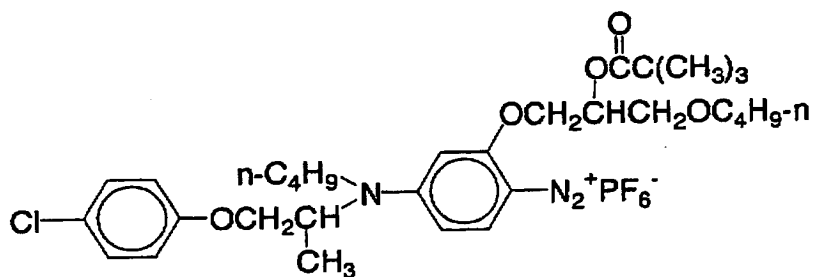
(G)



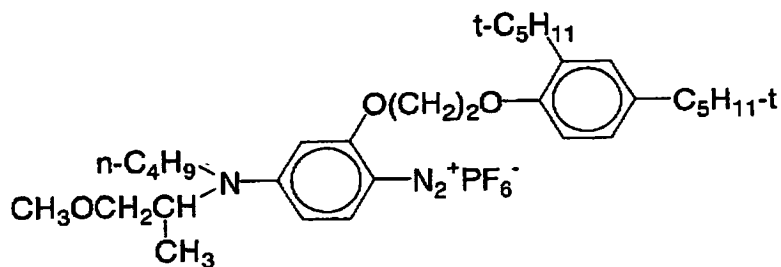
(H)



(I)



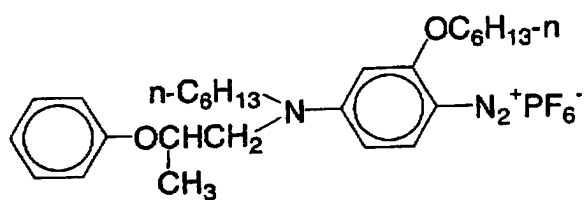
(J)



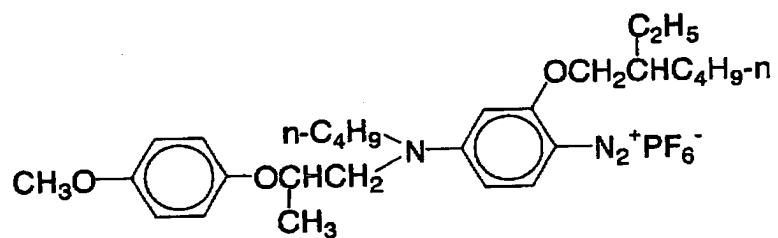
【 0 0 5 5 】

【化 10】

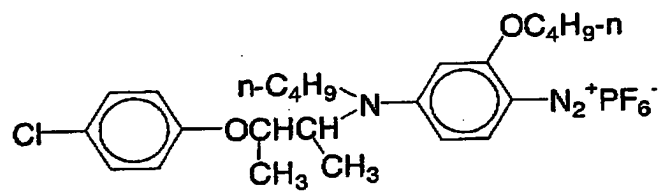
(K)



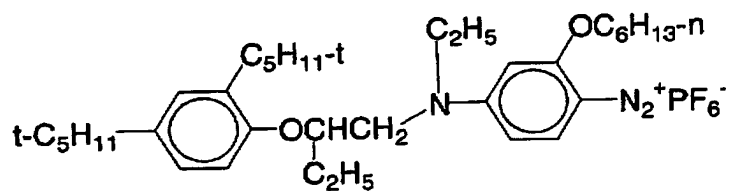
(L)



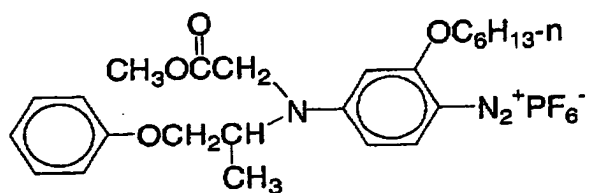
(M)



(N)



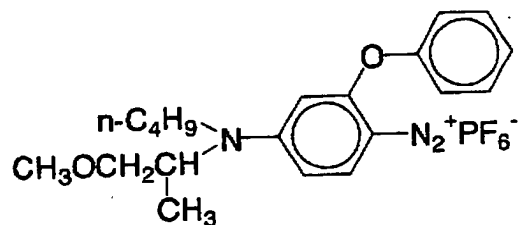
(O)



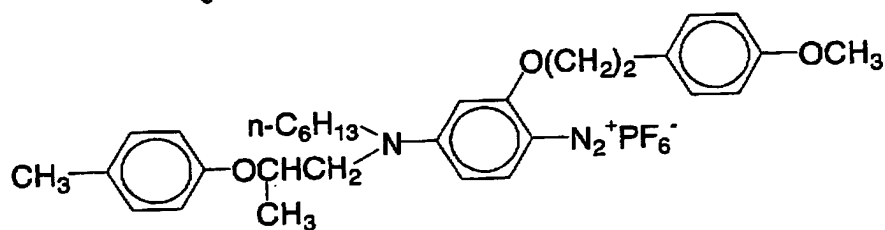
【0056】

【化 1 1】

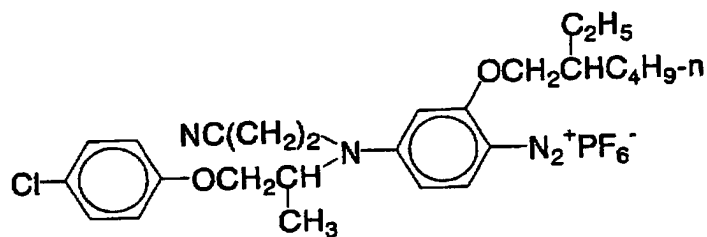
(P)



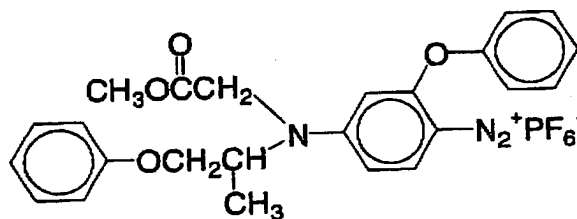
(Q)



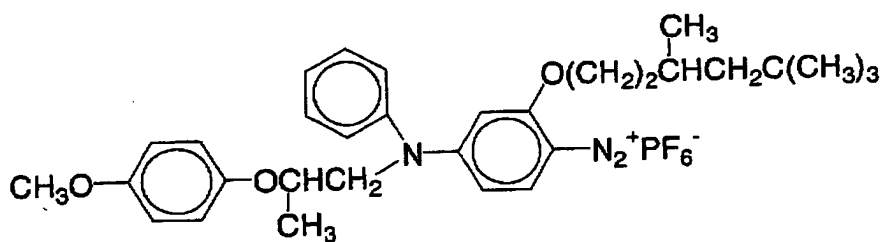
(R)



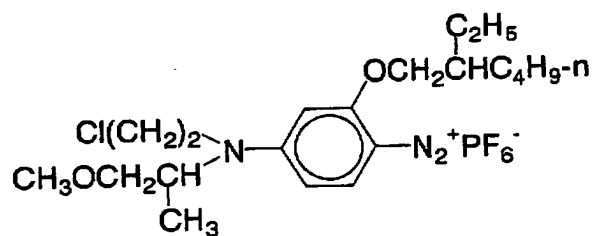
(S)



(T)



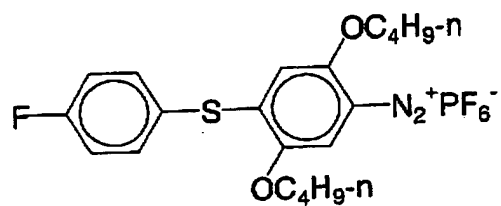
(U)



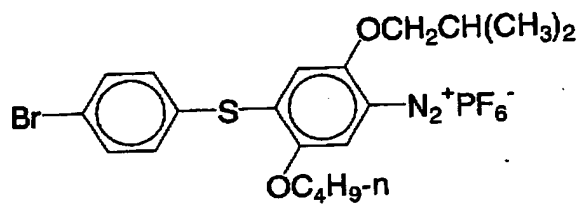
【0057】

【化 12】

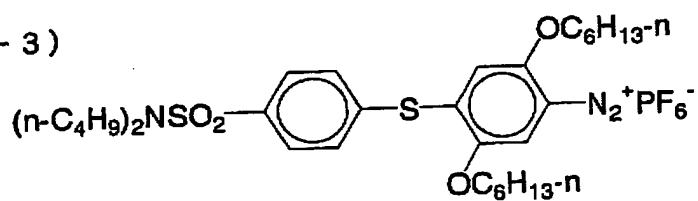
(1-1)



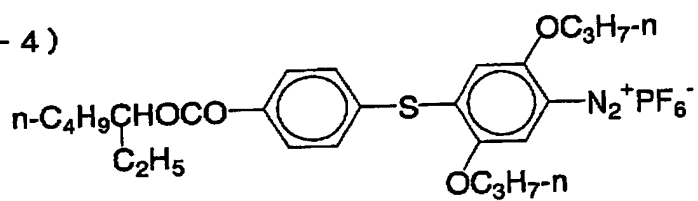
(1-2)



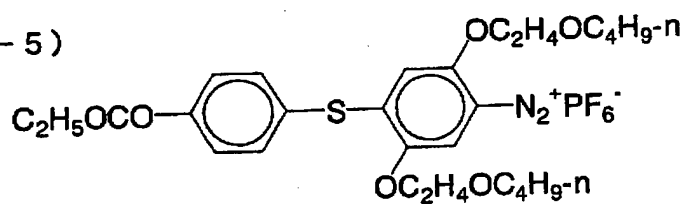
(1-3)



(1-4)



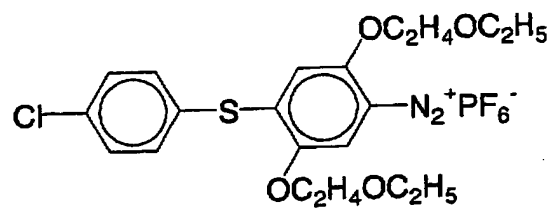
(1-5)



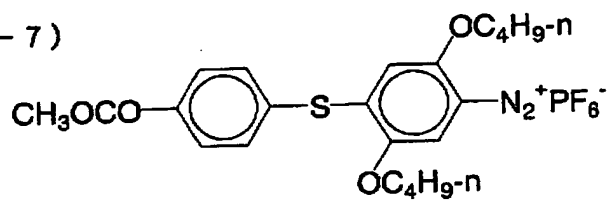
【0058】

【化 1 3】

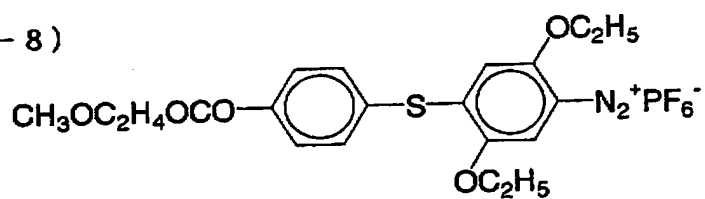
(1 - 6)



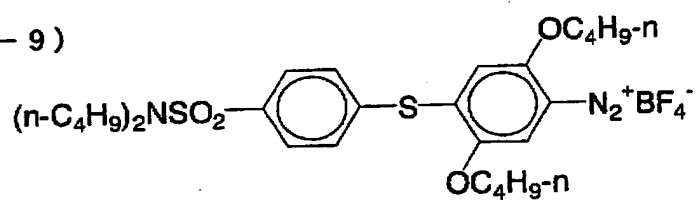
(1 - 7)



(1 - 8)



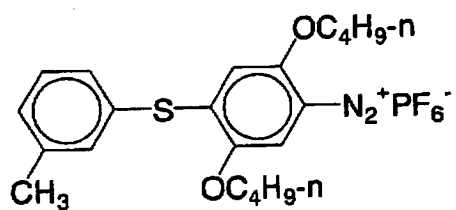
(1 - 9)



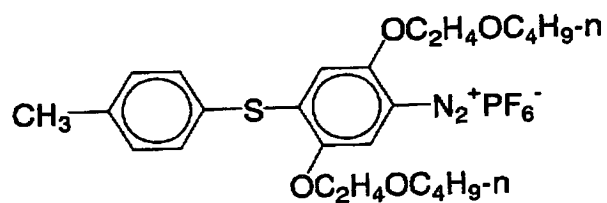
【 0 0 5 9 】

【化 1 4】

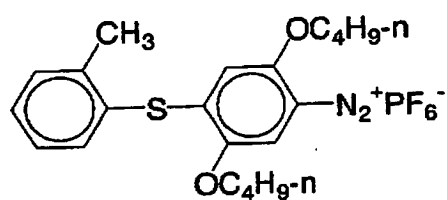
(III-1)



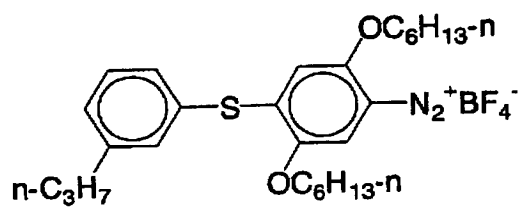
(III-2)



(III-3)



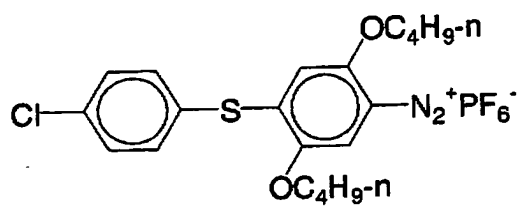
(III-4)



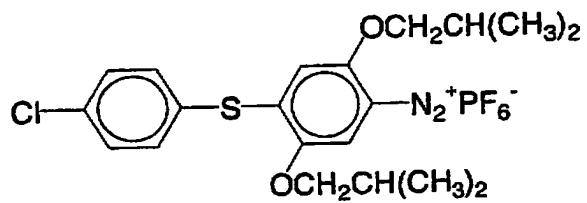
【 0 0 6 0】

【化 1 5】

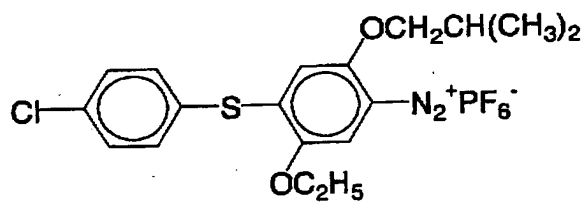
(IV-1)



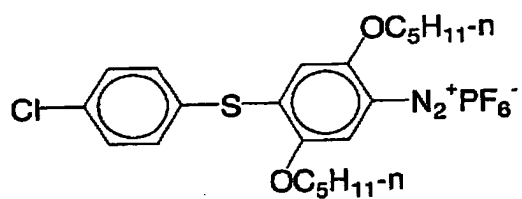
(IV-2)



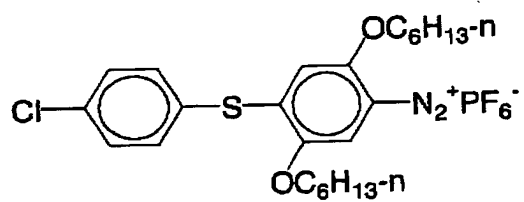
(IV-3)



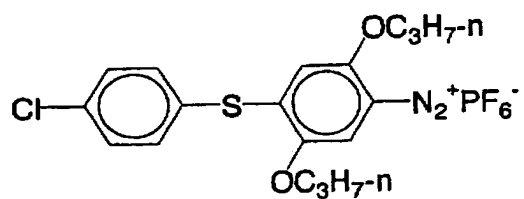
(IV-4)



(IV-5)

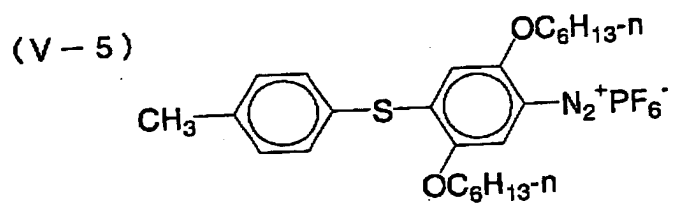
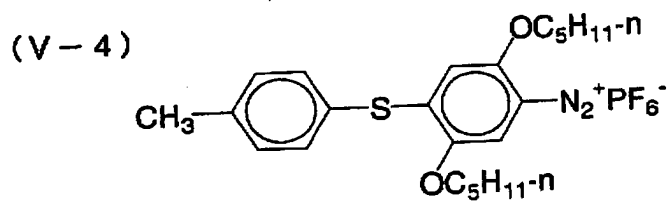
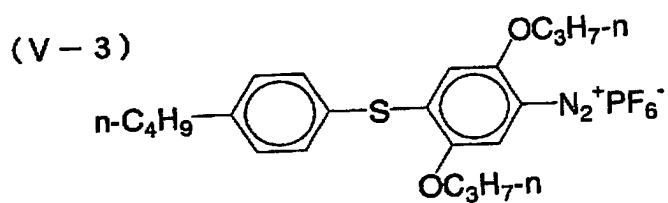
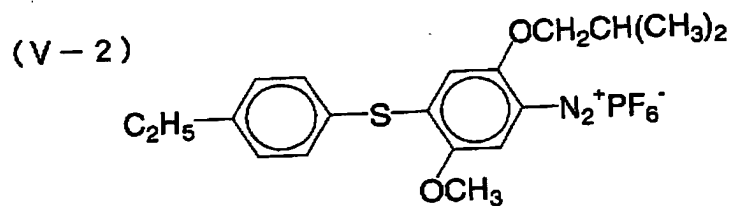
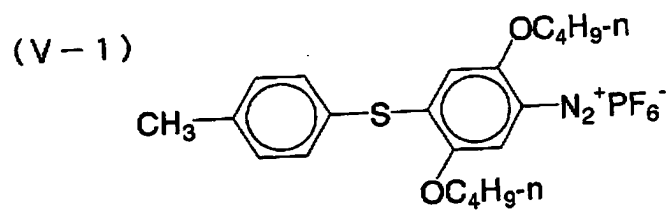


(IV-6)



【 0 0 6 1 】

【化 1 6】

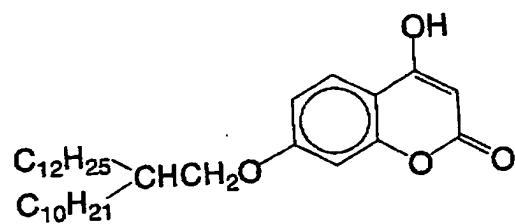


【 0 0 6 2】

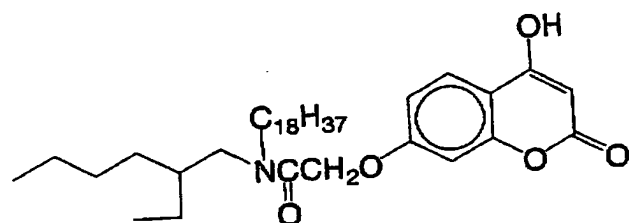
＜カプラー化合物の具体例＞

【化 1 7】

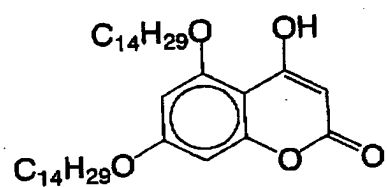
(B-1)



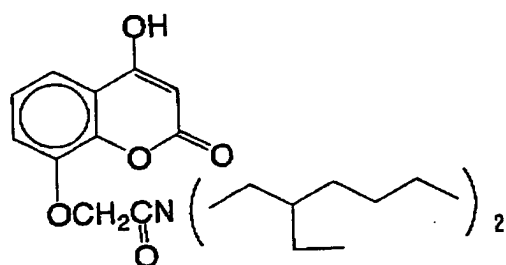
(B-2)



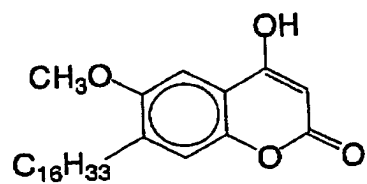
(B-3)



(B-4)



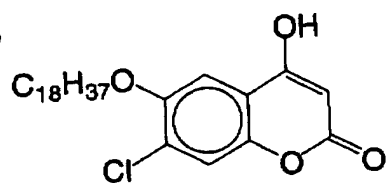
(B-5)



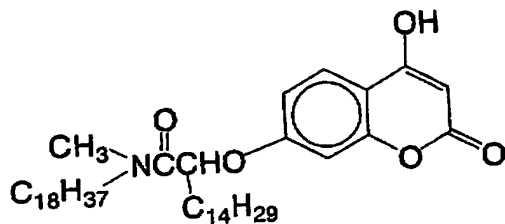
【 0 0 6 3 】

【化 18】

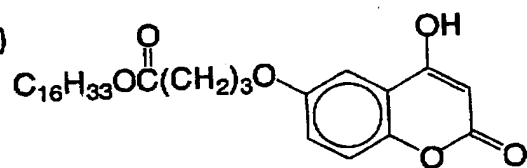
(B-6)



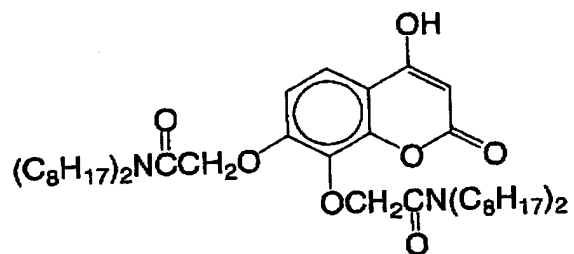
(B-7)



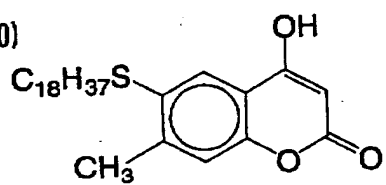
(B-8)



(B-9)



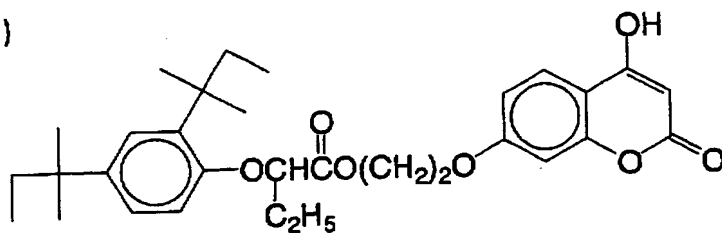
(B-10)



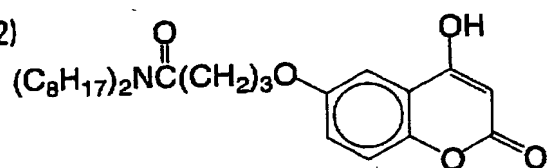
【0064】

【化 1 9】

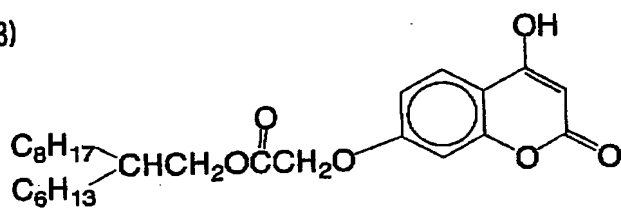
(B-11)



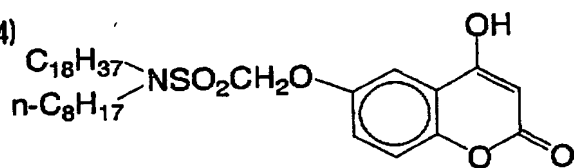
(B-12)



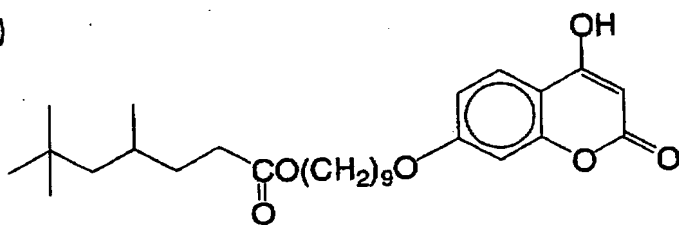
(B-13)



(B-14)

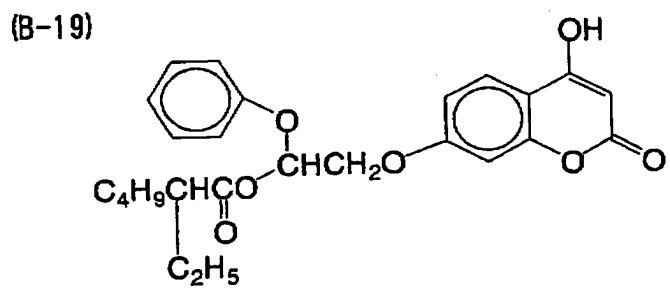
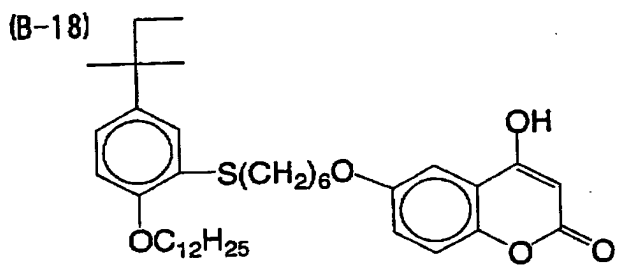
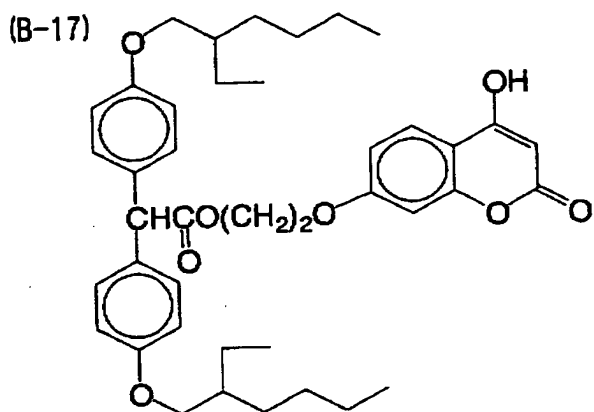
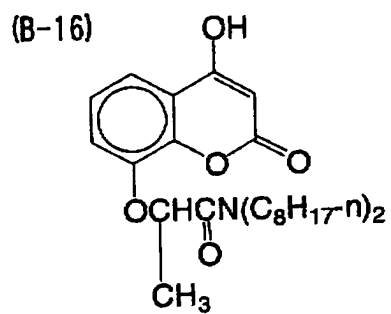


(B-15)



【 0 0 6 5】

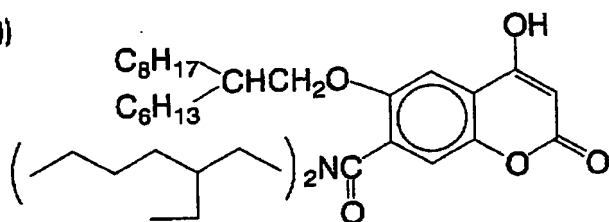
【化 2 0】



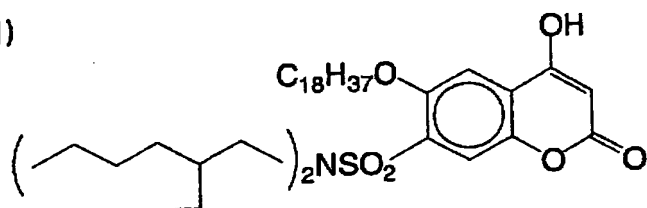
【 0 0 6 6】

【化 2 1】

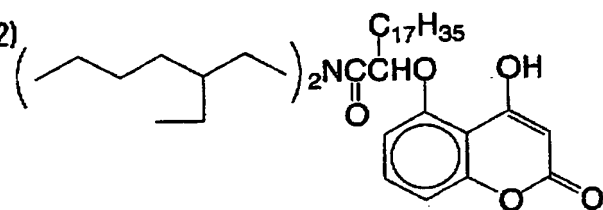
(B-20)



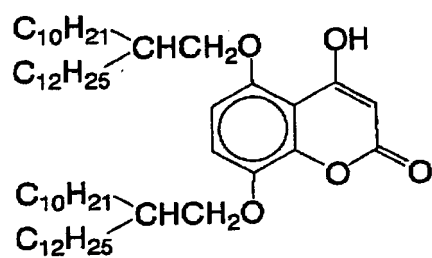
(B-21)



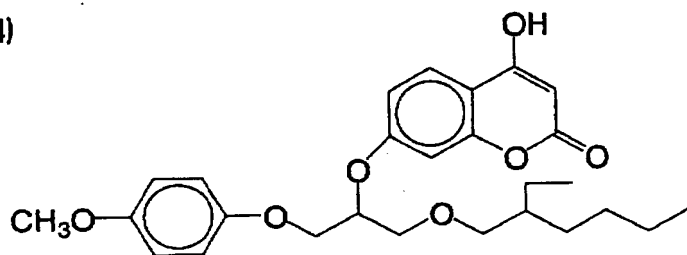
(B-22)



(B-23)



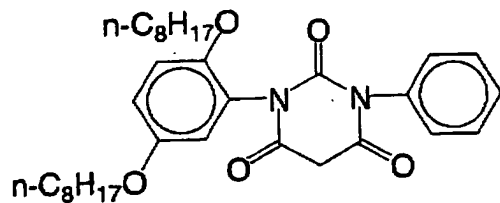
(B-24)



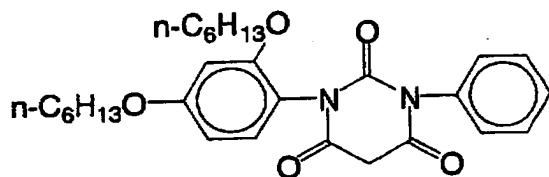
【 0 0 6 7】

【化 22】

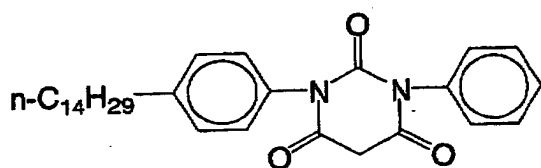
(1)



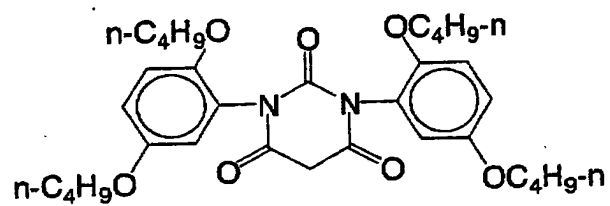
(2)



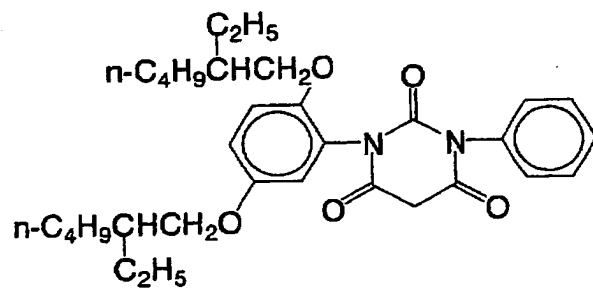
(3)



(4)

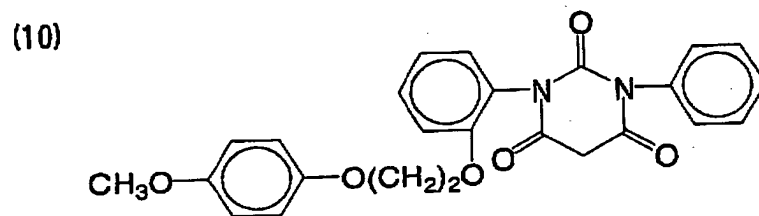
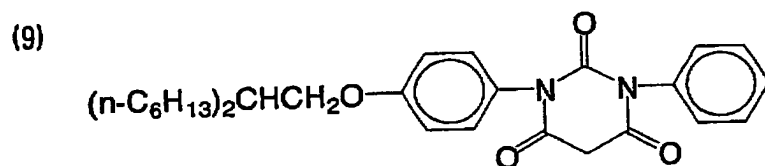
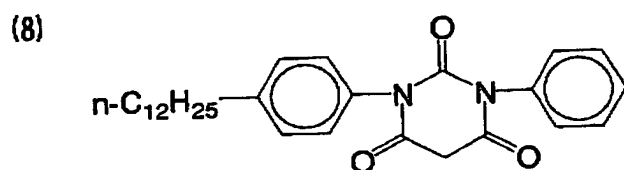
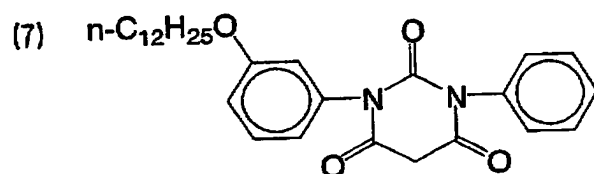
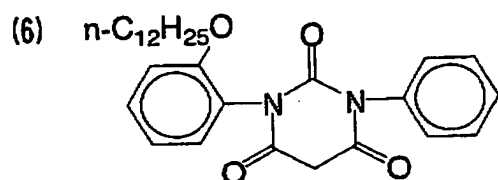


(5)



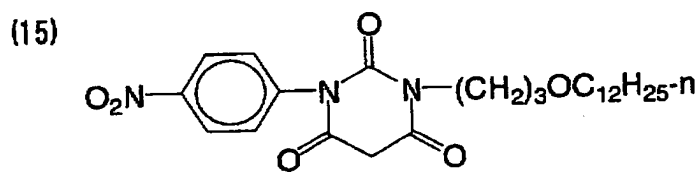
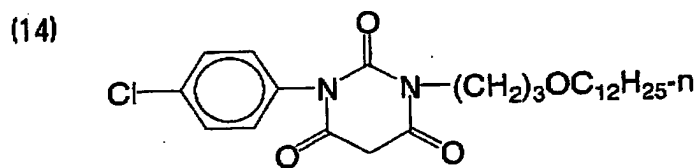
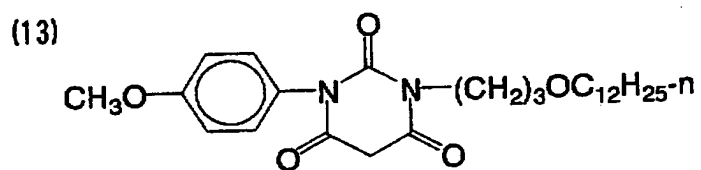
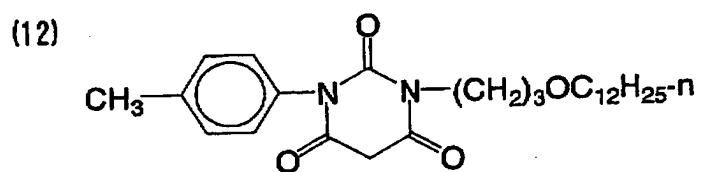
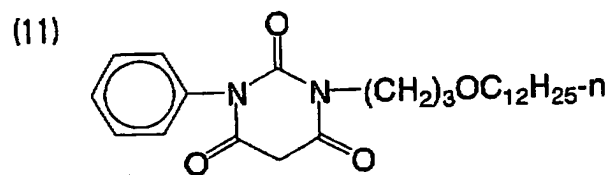
【0068】

【化 2 3】



【 0 0 6 9】

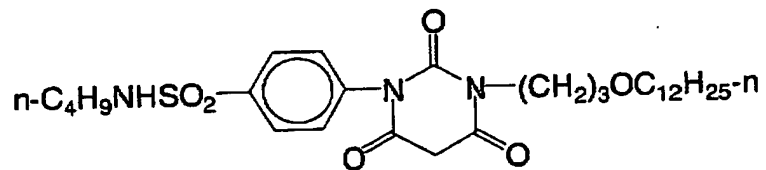
【化 2 4】



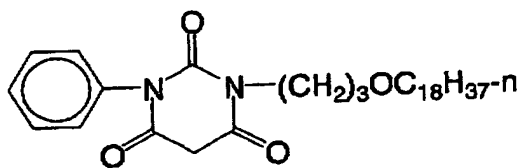
【 0 0 7 0】

【化 2 5】

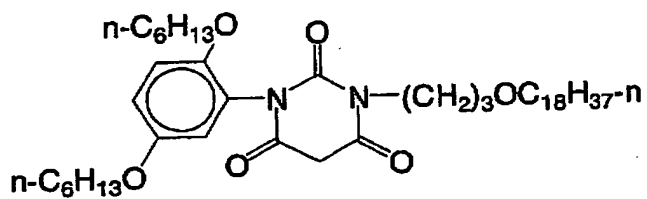
(16)



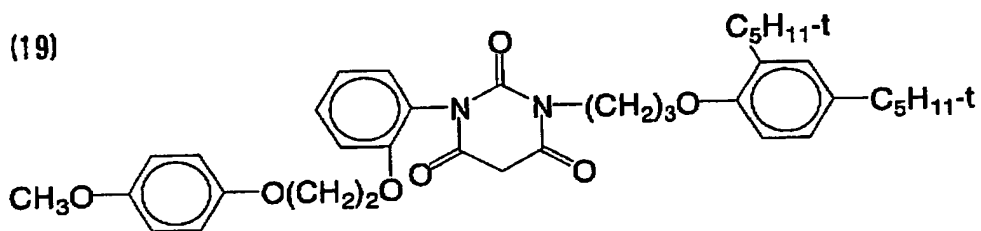
(17)



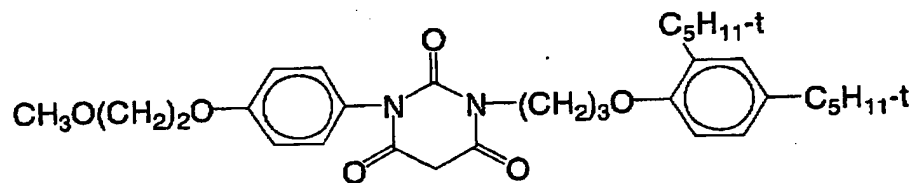
(18)



(19)

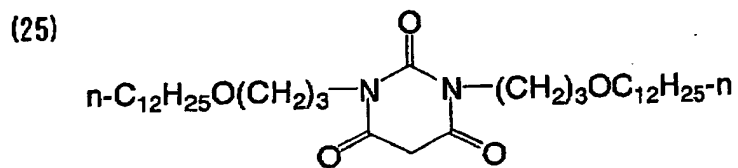
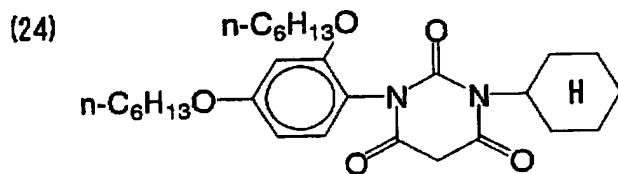
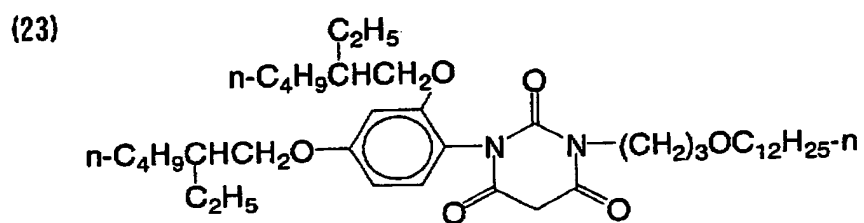
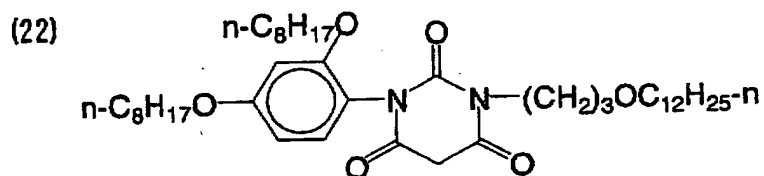
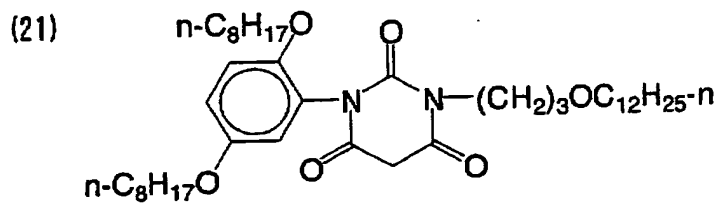


(20)



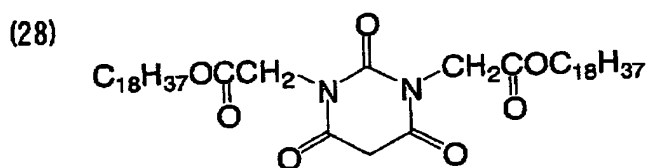
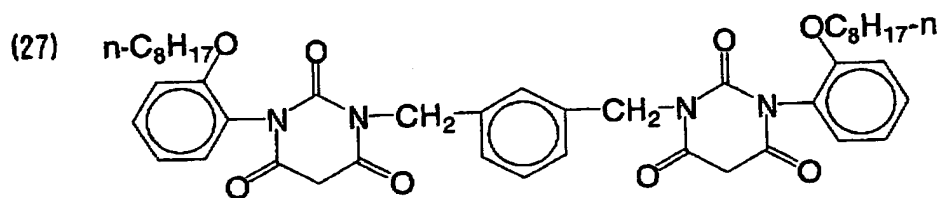
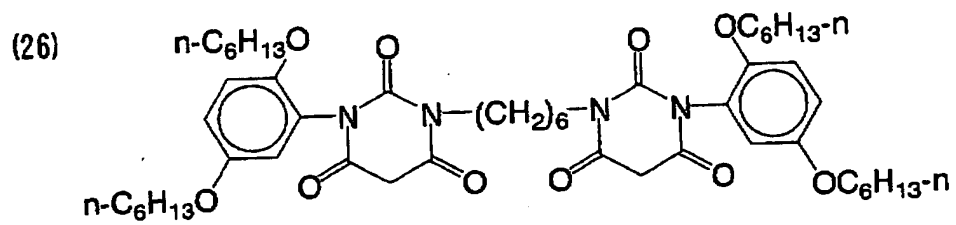
【 0 0 7 1 】

【化 2 6】



【 0 0 7 2】

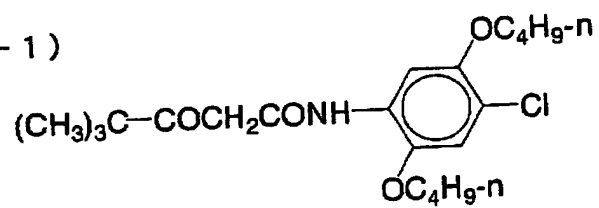
【化 2 7】



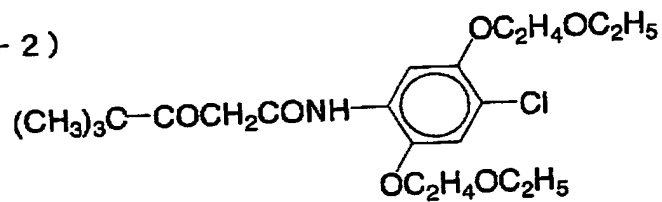
【 0 0 7 3】

【化 2 8】

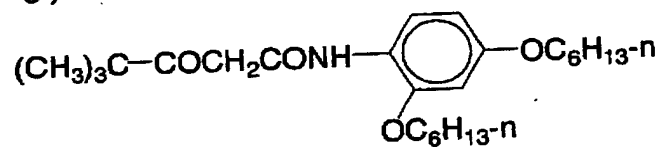
(II - 1)



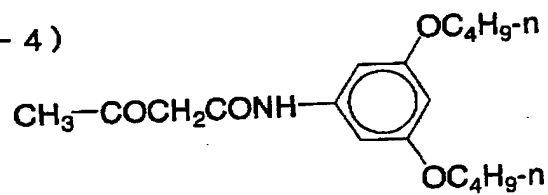
(II - 2)



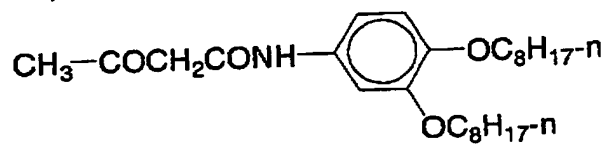
(II - 3)



(II - 4)

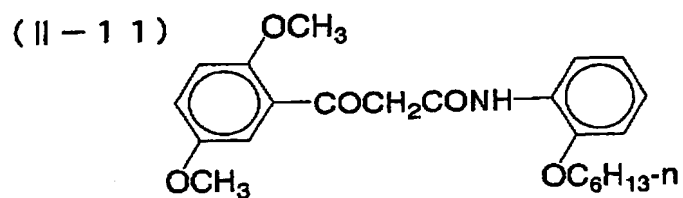
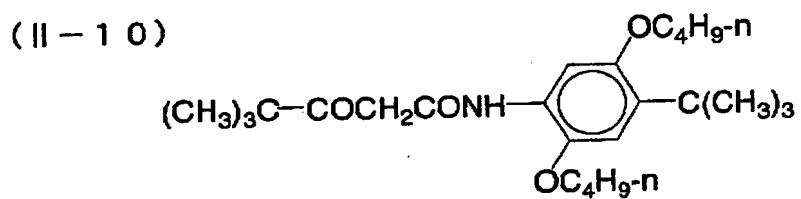
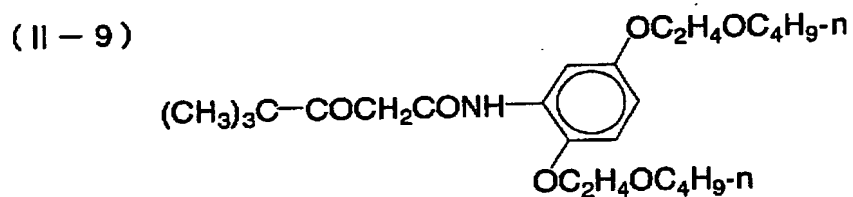
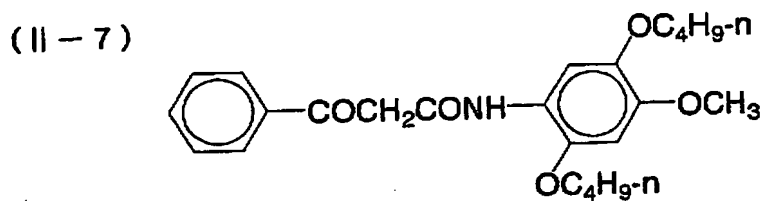
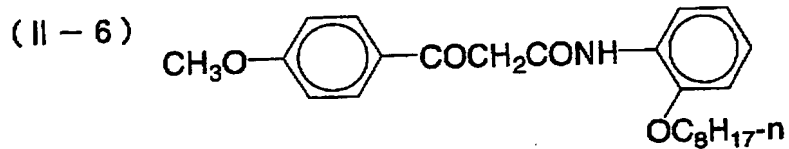


(II - 5)



【0 0 7 4】

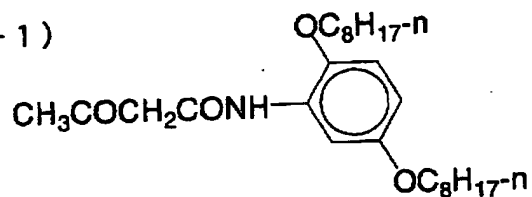
【化 2 9】



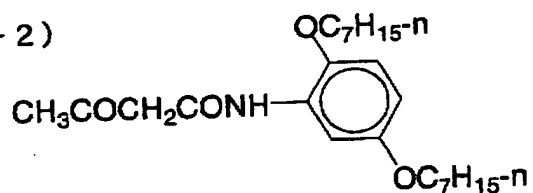
【 0 0 7 5】

【化 3 0】

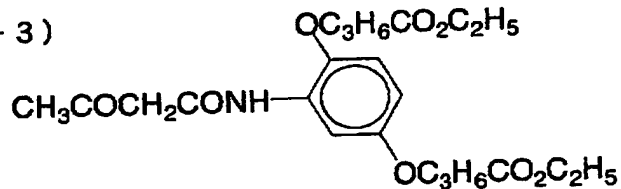
(VI-1)



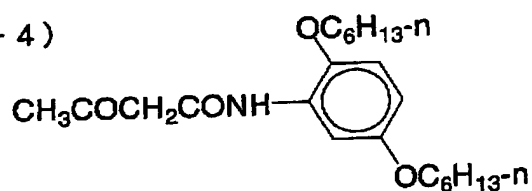
(VI-2)



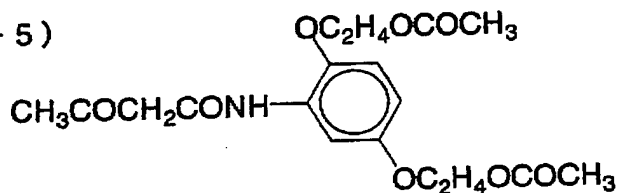
(VI-3)



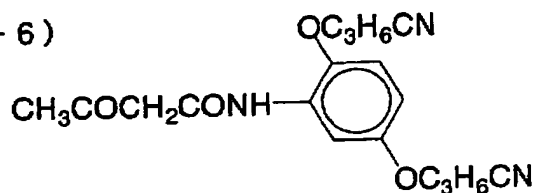
(VI-4)



(VI-5)



(VI-6)



【0 0 7 6】

(塩基の具体例)

上記塩基は、単独でも2種以上を併用してもよい。該塩基としては、第3級ア

ミン類、ピペリジン類、ピペラジン類、アミジン類、フォルムアミジン類、ピリジン類、グアニジン類、モルホリン類等の含窒素化合物が挙げられる。

【 0 0 7 7 】

特に、N, N' -ビス (3 - フェノキシ - 2 - ヒドロキシプロピル) ピペラジン、N, N' -ビス (3 - (p - メチルフェノキシ) - 2 - ヒドロキシプロピル) ピペラジン、N, N' -ビス (3 - (p - メトキシフェノキシ) - 2 - ヒドロキシプロピル) ピペラジン、N, N' -ビス (3 - フェニルチオ - 2 - ヒドロキシプロピル) ピペラジン、N, N' -ビス (3 - (β - ナフトキ) - 2 - ヒドロキシプロピル) ピペラジン、N - 3 - (β - ナフトキ) - 2 - ヒドロキシプロピル - N' - メチルピペラジン、1, 4 - ビス ((3 - (N - メチルピペラジノ) - 2 - ヒドロキシ) プロピルオキシ) ベンゼンなどのピペラジン類、N - (3 - (β - ナフトキシ) - 2 - ヒドロキシ) プロピルモルホリン、1, 4 - ビス ((3 - モルホリノ - 2 - ヒドロキシ) プロピルオキシ) ベンゼン、1, 3 - ビス ((3 - モルホリノ - 2 - ヒドロキシ) プロピルオキシ) ベンゼン、などのモルホリン類、N - (3 - フェノキシ - 2 - ヒドロキシプロピル) ピペリジン、N - ドデシルピペリジンなどのピペリジン類、トリフェニルグアニジン、トリシクロヘキシルグアニジン、ジシクロヘキシルフェニルグアニジン等のグアニジン等類が好ましい。

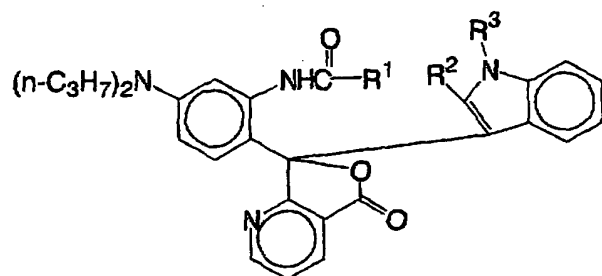
【 0 0 7 8 】

電子供与性無色染料及び電子受容性化合物などは、特開平 6 - 3 2 8 8 6 0 号公報、特開平 7 - 2 9 0 8 2 6 号公報、特開平 7 - 3 1 4 9 0 4 号公報、特開平 8 - 3 2 4 1 1 6 号公報、特開平 3 - 3 7 7 2 7 号公報、特開平 9 - 3 1 3 4 5 号公報、特開平 9 - 1 1 1 1 3 6 号公報、特開平 9 - 1 1 8 0 7 3 号公報、特開平 1 1 - 1 5 7 2 2 1 号公報、などに詳しく記載されている。その具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【 0 0 7 9 】

<電子供与性無色染料の具体例>

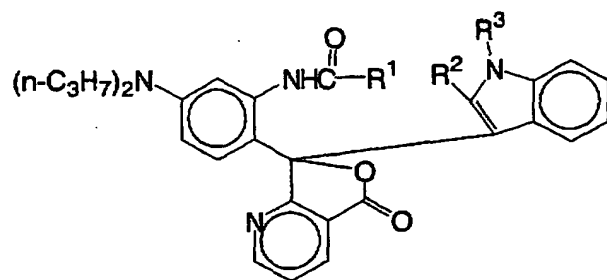
【表 1】



	R ¹	R ²	R ³
i-1	-CH ₃	-CH ₃	-C ₂ H ₅
i-2	-C ₂ H ₅	-CH ₃	-C ₂ H ₅
i-3	-CH(CH ₃) ₂	-CH ₃	-C ₂ H ₅
i-4	-C(CH ₃) ₃	-CH ₃	-C ₂ H ₅
i-5		-CH ₃	-C ₂ H ₅
i-6		-CH ₃	-C ₂ H ₅
i-7	-CH ₂ OCH ₃	-CH ₃	-C ₂ H ₅
i-8	-CH ₂ Cl	-CH ₃	-C ₂ H ₅
i-9	-CCl ₃	-CH ₃	-C ₂ H ₅
i-10	-CF ₃	-CH ₃	-C ₂ H ₅
i-11		-CH ₃	-C ₂ H ₅
i-12		-CH ₃	-C ₂ H ₅
i-13	-C ₃ H ₇ (n)	-CH ₃	-C ₂ H ₅
i-14	-CH ₃	-CH ₃	-C ₄ H ₉ (n)
i-15	-CH ₃	-CH ₃	-C ₈ H ₁₇ (n)
i-16	-CH(CH ₃) ₂	-CH ₃	-C ₄ H ₉ (n)
i-17		-CH ₃	-C ₅ H ₁₁ (n)
i-18	-CH ₂ OCH ₃	-CH ₃	-C ₈ H ₁₇ (n)

【0080】

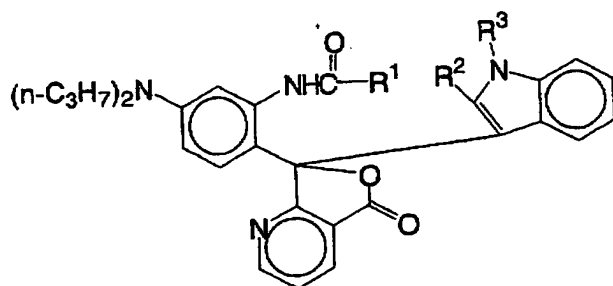
【表 2】

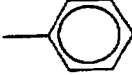
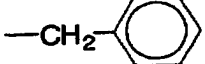
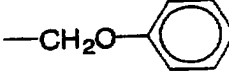
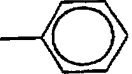
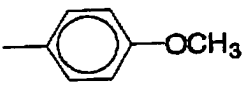


	R^1	R^2	R^3
i-19	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3$	
i-20		$-\text{CH}_3$	$-\text{C}_8\text{H}_{13}(\text{n})$
i-21	$-\text{CH}_3$		$-\text{C}_2\text{H}_5$
i-22	$-\text{CH}_3$		$-\text{C}_8\text{H}_{17}(\text{n})$
ia-1	$-\text{C}_8\text{H}_{11}(\text{n})$	$-\text{CH}_3$	$-\text{C}_2\text{H}_5$
ia-2	$-\text{C}_7\text{H}_{15}(\text{n})$	$-\text{CH}_3$	$-\text{C}_2\text{H}_5$
ia-3	$-\text{C}_{17}\text{H}_{35}(\text{n})$	$-\text{CH}_3$	$-\text{C}_2\text{H}_5$
ia-4	$-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	$-\text{CH}_3$	$-\text{C}_2\text{H}_5$
ia-5	$-\text{CH}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$	$-\text{CH}_3$	$-\text{C}_2\text{H}_5$
ia-6		$-\text{CH}_3$	$-\text{C}_2\text{H}_5$
ia-7	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3$	$-\text{C}_5\text{H}_{11}(\text{n})$
ia-8	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
ia-9	$-\text{C}_3\text{H}_7(\text{n})$	$-\text{CH}_3$	$-\text{C}_8\text{H}_{17}(\text{n})$
ia-10	$-\text{C}_4\text{H}_9(\text{n})$	$-\text{CH}_3$	$-\text{C}_8\text{H}_{17}(\text{n})$

【0081】

【表 3】

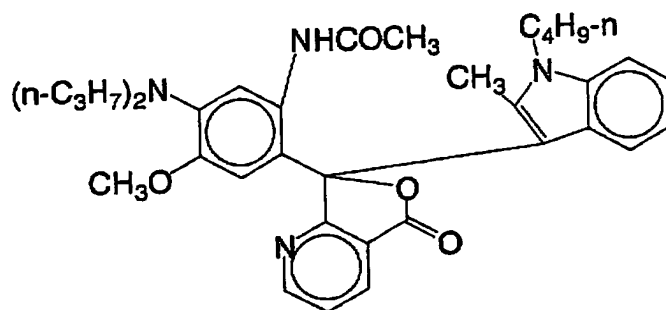


	R ¹	R ²	R ³
ia-11	-CH(CH ₃) ₂	-CH ₃	-C ₈ H ₁₇ (n)
ia-12	-C ₃ H ₇ (t)	-CH ₃	-C ₈ H ₁₇ (n)
ia-13	-C ₄ H ₉ (t)	-CH ₃	-C ₈ H ₁₇ (n)
ia-14		-CH ₃	-C ₈ H ₁₇ (n)
ia-15		-CH ₃	-C ₈ H ₁₇ (n)
ia-16		-CH ₃	-C ₈ H ₁₇ (n)
ia-17	-C ₃ H ₇ (n)	-CH ₃	
ia-18	-CH ₃	-CH ₃	

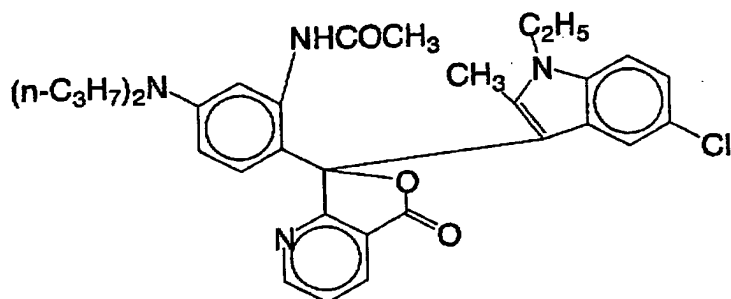
【0082】

【化 3 1】

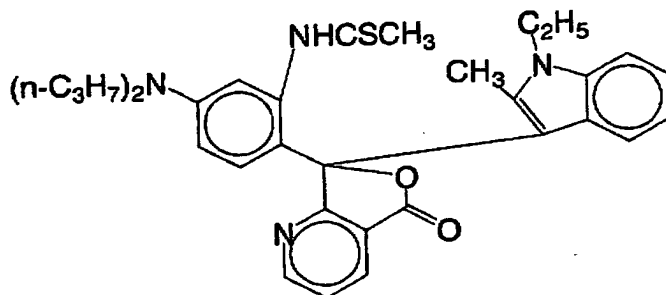
i-23



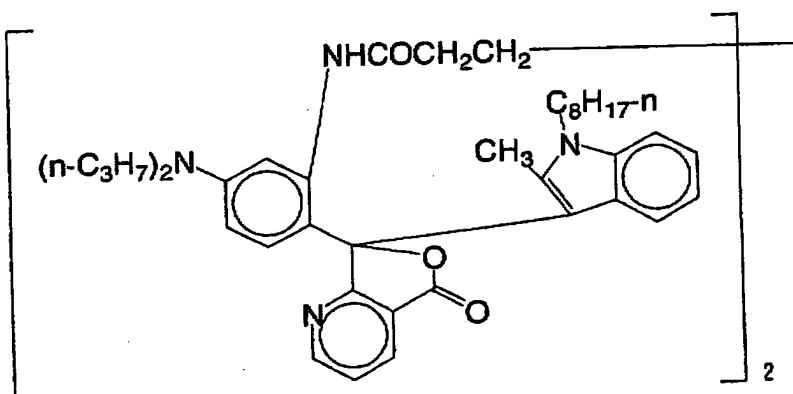
i-24



i-25



i-26



【0083】

＜電子受容性化合物の具体例＞

電子受容性化合物としては、フェノール誘導体、サリチル酸誘導体、ヒドロキ

シ安息香酸エステル等が挙げられる。特に、ビスフェノール類、ヒドロキシ安息香酸エステル類が好ましい。これらの一部を例示すれば、2, 2-ビス(p-ヒドロキシフェニル)プロパン(即ち、ビスフェノールA)、4, 4'-(p-フェニレンジイソプロピリデン)ジフェノール(即ち、ビスフェノールP)、2, 2-ビス(p-ヒドロキシフェニル)ペンタン、2, 2-ビス(p-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2-ビス(p-ヒドロキシフェニル)ブタン、2, 2-ビス(4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジクロロフェニル)プロパン、1, 1-(p-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1, 1-(p-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1-(p-ヒドロキシフェニル)ペンタン、1, 1-(p-ヒドロキシフェニル)-2-エチルヘキサン、3, 5-ジ(α -メチルベンジル)サリチル酸およびその多価金属塩、3, 5-ジ(tert-ブチル)サリチル酸およびその多価金属塩、3- α , α -ジメチルベンジルサリチル酸およびその多価金属塩、p-ヒドロキシ安息香酸ブチル、p-ヒドロキシ安息香酸ベンジル、p-ヒドロキシ安息香酸-2-エチルヘキシル、p-フェニルフェノール、p-クミルフェノールなどが挙げられる。

【0084】

(マイクロカプセル)

本発明においては、上述したジアゾニウム塩化合物、該ジアゾニウム塩化合物と熱時反応して呈色するカプラー化合物、塩基性物質、及び電子供与性無色染料、電子受容性化合物、その他増感剤等の使用態様については、特に限定されず、(1) 固体分散して使用する方法、(2) 乳化分散して使用する方法、(3) ポリマー分散して使用する方法、(4) ラテックス分散して使用する方法、(5) マイクロカプセル化して使用する方法等があるが、これらの中でも特に生保存性の観点から、(4) のマイクロカプセル化して使用する方法が好ましく、特にジアゾニウム塩化合物とカプラーとの反応を利用した発色系では、ジアゾニウム塩化合物をカプセルに内包した場合が、電子供与性無色染料と電子受容性化合物との反応を利用した発色系では、電子供与性無色染料をカプセル内包した場合が好ましい。

【0085】

マイクロカプセルの形成方法は、公知の方法を用いて行うことができる。このマイクロカプセル壁を形成する高分子物質は常温では不透過性であり、加熱時に透過性となることが必要要件であり、特にガラス転移温度が60～200℃の範囲にあるものが好ましい。これらの具体例としては、ポリウレタン、ポリウレア、ポリアミド、ポリエステル、尿素・ホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ポリスチレン、スチレン-メタクリレート共重合体、スチレン-アクリレート共重合体及びこれらの混合系を挙げるができる。

【0086】

マイクロカプセルの形成方法としては、界面重合法或いは内部重合法が適しており、これらの詳細並びにリアクタントの具体例については、米国特許第3,726,804号、同第3,796,669号等の明細書に記載がある。例えば、ポリウレア、ポリウレタンをカプセル壁剤として用いる場合は、ポリイソシアネート及びこれと反応してカプセル壁を形成する第2物質（例えばポリオール、ポリアミン）を水性媒体又はカプセル化すべき油性媒体中に混合し、水中でこれらを乳化分散し、次に加熱することにより油滴界面で高分子形成反応を起こさせ、マイクロカプセル壁を形成する。尚、上記第2物質の添加を省略した場合でもポリウレアを生成することができる。

【0087】

本発明において、マイクロカプセル壁を形成する高分子物質は、ポリウレタンやポリウレアの中から選ばれる少なくとも1種のものであることが好ましい。

【0088】

以下に、ジアゾ化合物含有マイクロカプセル（ポリウレア・ポリウレタン壁）を例にとり、マイクロカプセルの製造方法について述べる。

【0089】

まず、ジアゾ化合物を高沸点有機溶媒に溶解ないし分散させ、マイクロカプセルの芯となる油相を調製する。本発明において、ジアゾ化合物1質量部に対して、高沸点有機溶媒は0.25～10質量部の割合で使用する事が好ましく、更には0.5～5質量部の割合であることが望ましい。該高沸点有機溶媒の使用量が0.25質量部より少ないと、地肌かぶりが大きくなり易く、また10質量部

より多いと十分な発色濃度を得にくい場合がある。更に、この油相の調製時には、壁剤として多価イソシアネートが添加される。

【 0 0 9 0 】

上記高沸点溶剤としては、アルキルビフェニル、アルキルナフタレン、アルキルジフェニルエタン、アルキルジフェニルメタン、塩素化パラフィン、トリクレジルフォスフェート、マレイン酸エステル類、アジピン酸エステル類フタル酸エステル類等が挙げられ、これらは、2 種以上を併用してもよい。

【 0 0 9 1 】

上記油相の調製に際し、通常、ジアゾ化合物は芯オイルに溶解して用いるが、高沸点溶媒に対する該ジアゾ化合物の溶解性が劣る場合には、溶解性の高い低沸点有機溶剤（沸点 1 0 0℃以下）を補助溶剤として併用することが好ましい。該低沸点有機溶剤としては、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチレンクロライド、テトラヒドロフラン、アセトン等が挙げられる。この場合、該低沸点溶剤はカプセル形成反応中に蒸散し、完成したカプセル内には残存しない。従って、使用量については特段の制限はない。

【 0 0 9 2 】

ジアゾ化合物は、上記した低沸点有機溶剤及び高沸点有機溶剤に対する適当な溶解度を有していることが好ましく、具体的には、該溶剤に対して 5 %以上の溶解度を有し、水に対してはその溶解度が 1 %以下であることが好ましい。

【 0 0 9 3 】

一方、用いる水相には水溶性高分子を溶解した水溶液を使用し、これに上記油相を投入後、ホモジナイザー等の高速回転手段により乳化分散を行うが、該水溶性高分子は分散を均一に、且つ容易にすると共に、乳化分散した水溶液を安定化させる分散媒としても作用する。ここで更に、均一に乳化分散し安定化させるためには、油相或いは水相の少なくとも一方に界面活性剤を添加してもよい。界面活性剤は周知の乳化用界面活性剤が使用可能である。また、界面活性剤を添加する場合には、界面活性剤の添加量は、油相の全質量に対して 0. 1 %～5 %、特に 0. 5 %～2 %であることが好ましい。

【 0 0 9 4 】

乳化分散時に使用する上記水溶液に添加する水溶性高分子としては、乳化しようとする温度における水に対する溶解度が5以上の水溶性高分子が好ましく、その具体例としては、ポリビニルアルコールおよびその変成物、ポリアクリル酸アミドおよびその誘導体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、エチレン-無水マレイン酸共重合体、イソブチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリビニルピロリドン、エチレン-アクリル酸共重合体、酢酸ビニル-アクリル酸共重合体、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、カゼイン、ゼラチン、澱粉誘導体、アラビアゴム、アルギン酸ナトリウムなどが挙げられる。

【 0 0 9 5 】

これらの水溶性高分子は、壁剤として添加されるイソシアネート化合物との反応性がないか、低いことが好ましく、例えばゼラチンの様に分子鎖中に反応性のアミノ基を有するものは、予め変性するなどして反応性を無くしておくことが必要である。

【 0 0 9 6 】

多価イソシアネート化合物としては、3官能以上のイソシアネート基を有する化合物が好ましいが、2官能のイソシアネート化合物を併用してもよい。具体的にはキシレンジイソシアネートおよびその水添物、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネートおよびその水添物、イソホロンジイソシアネートなどのジイソシアネートを主原料とし、これらの2量体あるいは3量体（ビュレットあるいはイソシヌレット）の他、トリメチロールプロパンなどのポリオールとのアダクト体として多官能としたもの、ベンゼンイソシアネートのホルマリン縮合物などが挙げられる。

【 0 0 9 7 】

該多価イソシアネートの使用量は、マイクロカプセルの平均粒径が0.3～12 μm で、且つ壁厚みが0.01～0.3 μm となるように決定される。分散粒子径は0.2～10 μm 程度が一般的である。乳化分散液中で油相と水相の界面において多価イソシアネートの重合反応が起こり、ポリウレア壁が形成される。

【 0 0 9 8 】

更に該水相中、又は疎水性溶媒中にポリオール又はポリアミンを添加しておけば、多価イソシアネートと反応してマイクロカプセル壁の原料の一つとして用いることもできる。上記反応において、反応温度を高く保ち、あるいは適当な重合触媒を添加することが反応速度を速める点で好ましい。

【 0 0 9 9 】

これらのポリオール又はポリアミンの具体例としては、プロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリエタノールアミン、ソルビトール、ヘキサメチレンジアミンなどが挙げられる。ポリオールを添加した場合には、ポリウレタン壁が形成される。

【 0 1 0 0 】

多価イソシアネート、ポリオール、反応触媒、壁剤の一部を形成させるためのポリアミン等については成書に詳しい。（岩田敬治編「ポリウレタンハンドブック」、日刊工業新聞社、1987）

【 0 1 0 1 】

上記乳化操作はホモジナイザー、マントンゴーリー、超音波分散機、ディゾルバー、ケディーミル等の公知の乳化装置を用いて行うことができる。乳化後は、カプセル壁の形成反応を促進させるために乳化物を30～70℃に加温することが行われる。また反応中はカプセル同士の凝集を防止するために、加水してカプセル同士の衝突確率を下げたり、充分な攪拌を行う等の必要がある。

【 0 1 0 2 】

また、反応中に改めて凝集防止用の分散物を添加してもよい。重合反応の進行に伴って炭酸ガスの発生が観測され、その終息をもって凡そのカプセル壁形成反応の終点と見なすことができる。通常、数時間反応させることにより、目的のジソ化合物含有マイクロカプセルを得ることができる。

【 0 1 0 3 】

（感熱記録材料の構成）

本発明において、感熱記録材料は感熱記録層を複数枚積層してもよく、各光定着型感熱記録層の色相を変えることにより、多色の感熱記録材料を得ることもできる。その層構成は特に限定されるものではないが、特に感光波長の異なる2種

のジアゾニウム塩化合物と該ジアゾニウム塩と熱時反応して異なった色相に発色させるカプラー化合物とを組み合わせた光定着型感熱記録層（２層）や、電子供与性無色染料と電子受容性化合物とを組み合わせた光定着型感熱記録層とを積層した多色感熱記録材料が好ましい。即ち、支持体上に電子供与性無色染料と電子受容性化合物とを含む第１の光定着型感熱記録層、最大吸収波長が 365 ± 40 nmであるジアゾニウム塩化合物と該ジアゾニウム塩と熱時反応して呈色するカプラー化合物とを含有する第２の光定着型感熱記録層、最大吸収波長が 425 ± 40 nmであるジアゾニウム塩化合物と該ジアゾニウム塩と熱時反応して呈色するカプラー化合物とを含有する第３の光定着型感熱記録層とするものである。この例において、各光定着型感熱記録層の発色色相を減色混合における３原色（イエロー、マゼンタ、シアン）となるように選んでおけば、フルカラーの画像記録が可能となる。

【 0 1 0 4 】

この多色感熱記録材料の記録方法は、まず第３の光定着型感熱記録層を加熱し、該層に含まれるジアゾニウム塩とカプラーを発色させる。次に 425 ± 40 nmの光を照射して第３の光定着型感熱記録層中に含まれている未反応のジアゾニウム塩化合物を分解させた後、第２の光定着型感熱記録層が発色するのに十分な熱を加え、該層に含まれているジアゾニウム塩とカプラーとを発色させる。この時、第３の光定着型感熱記録層も同時に強く加熱されるが、既にジアゾニウム塩化合物は分解しており発色能力が失われているので発色しない。更に 365 ± 40 nmの光を照射して第２の光定着型感熱記録層に含まれているジアゾニウム塩化合物を分解し、最後に第１の光定着型感熱記録層が発色するのに十分な熱を加えて発色させる。この時、第３と第２の光定着型感熱記録層も同時に強く加熱されるが、既にジアゾニウム塩化合物は分解しており発色能力が失われているので発色しない。

【 0 1 0 5 】

本発明において、耐光性を向上させるために以下に示す公知の酸化防止剤を用いることができる。例えば、ヨーロッパ公開特許第 3 1 0 5 5 1 号公報、ドイツ公開特許第 3 4 3 5 4 4 3 号公報、ヨーロッパ公開特許第 3 1 0 5 5 2 号公報、

特開平 3 - 1 2 1 4 4 9 号公報、ヨーロッパ公開特許第 4 5 9 4 1 6 号公報、特開平 2 - 2 6 2 6 5 4 号公報、特開平 2 - 7 1 2 6 2 号公報、特開昭 6 3 - 1 6 3 3 5 1 号公報、アメリカ特許第 4 8 1 4 2 6 2 号、特開昭 5 4 - 4 8 5 3 5 号公報、特開平 5 - 6 1 1 6 6 号公報、特開平 5 - 1 1 9 4 4 9 号公報、アメリカ特許第 4 9 8 0 2 7 5 号、特開昭 6 3 - 1 1 3 5 3 6 号公報、特開昭 6 2 - 2 6 2 0 4 7 号公報、ヨーロッパ公開特許第 2 2 3 7 3 9 号公報、ヨーロッパ公開特許第 3 0 9 4 0 2 号公報、ヨーロッパ公開特許第 3 0 9 4 0 1 号公報等に記載のものが挙げられる。

【 0 1 0 6 】

更に既に感熱記録材料或いは感圧記録材料として公知の各種添加剤を用いることも有効である。これらの酸化防止剤の一部を示すならば、特開昭 6 0 - 1 2 5 4 7 0 号公報、特開昭 6 0 - 1 2 5 4 7 1 号公報、特開昭 6 0 - 1 2 5 4 7 2 号公報、特開昭 6 0 - 2 8 7 4 8 5 号公報、特開昭 6 0 - 2 8 7 4 8 6 号公報、特開昭 6 0 - 2 8 7 4 8 7 号公報、特開昭 6 2 - 1 4 6 6 8 0 号公報、特開昭 6 0 - 2 8 7 4 8 8 号公報、特開昭 6 2 - 2 8 2 8 8 5 号公報、特開昭 6 3 - 8 9 8 7 7 号公報、特開昭 6 3 - 8 8 3 8 0 号公報、特開昭 6 3 - 0 8 8 3 8 1 号公報、特開平 0 1 - 2 3 9 2 8 2 号公報、特開平 0 4 - 2 9 1 6 8 5 号公報、特開平 0 4 - 2 9 1 6 8 4 号公報、特開平 0 5 - 1 8 8 6 8 7 号公報、特開平 0 5 - 1 8 8 6 8 6 号公報、特開平 0 5 - 1 1 0 4 9 0 号公報、特開平 0 5 - 1 1 0 8 4 3 7 号公報、特開平 0 5 - 1 7 0 3 6 1 号公報、特開昭 6 3 - 2 0 3 3 7 2 号公報、特開昭 6 3 - 2 2 4 9 8 9 号公報、特開昭 6 3 - 2 6 7 5 9 4 号公報、特開昭 6 3 - 1 8 2 4 8 4 号公報、特開昭 6 0 - 1 0 7 3 8 4 号公報、特開昭 6 0 - 1 0 7 3 8 3 号公報、特開昭 6 1 - 1 6 0 2 8 7 号公報、特開昭 6 1 - 1 8 5 4 8 3 号公報、特開昭 6 1 - 2 1 1 0 7 9 号公報、特開昭 6 3 - 2 5 1 2 8 2 号公報、特開昭 6 3 - 0 5 1 1 7 4 号公報、特公昭 4 8 - 0 4 3 2 9 4 号公報、特公昭 4 8 - 0 3 3 2 1 2 号公報等に記載の化合物が挙げられる。

【 0 1 0 7 】

感熱記録層に用いるバインダー樹脂としては、従来公知のものを使用することができるが、ポリビニルアルコールが好ましく、ゼラチンなどの水溶性高分子や

ポリマーラテックスなども使用できる。

【0108】

〈光透過率調整層〉

本発明の感熱記録材料には、耐光性を向上させるために光透過率調整層を設けることができる。

光透過率調整層は、紫外線吸収剤前駆体を含有しており、定着に必要な領域の波長の光照射前は紫外線吸収剤として機能しないので光透過率が高く、光定着型感熱記録層を定着する際、定着に必要な領域の波長を十分に透過させ、しかも可視光線の透過率も高いので、感熱記録層の定着に支障を来すこともない。この紫外線吸収剤前駆体は、マイクロカプセル中に含ませることが好ましい。

また、光透過率調整層に含有する化合物としては、特開平9-1928号公報に記載の化合物が挙げられる。

【0109】

上記紫外線吸収剤前駆体は、感熱記録層の光照射による定着に必要な領域の波長の光照射が終了した後、光または熱などで反応することにより紫外線吸収剤として機能するようになり、紫外線領域の定着に必要な領域の波長の光は紫外線吸収剤によりその大部分が吸収され、透過率が低くなり、感熱記録材料の耐光性が向上するが、可視光線の吸収効果がないから、可視光線の透過率は実質的に変わらない。

光透過率調整層は感熱記録材料中に少なくとも1層設けることができ、最も望ましくは感熱記録層と最外保護層との間に形成するのがよいが、光透過率調整層を保護層と兼用するようにしてもよい。光透過率調整層の特性は、感熱記録層の特性に応じて任意に選定することができる。

【0110】

光透過率調整層形成用の塗布液（光透過率調整層用塗布液）は、上記各成分を混合して得られる。該光透過率調整層塗布液を、例えばバーコーター、エアナイフコーター、ブレードコーター、カーテンコーター等の公知の塗布方法により塗布して形成することができる。光透過率調整層は、感熱記録層等と同時に塗布してもよく、例えば感熱記録層形成用の塗布液を塗布し一旦感熱記録層を乾燥させた

後、該層上に塗布形成してもよい。

光透過率調整層の乾燥塗布量としては、 $0.8 \sim 4.0 \text{ g/m}^2$ が好ましい。

【0111】

＜中間層＞

感熱記録層を複数積層する場合、各感熱記録層間には中間層を設けることが好ましい。該中間層には、上記保護層と同様、各種バインダーに更に顔料、滑剤、界面活性剤、分散剤、蛍光増白剤、金属石鹼、紫外線吸収剤等を含ませることができる。上記バインダーとしては、保護層と同様のバインダーが使用できる。また、感熱記録材料の膜硬度を向上させるために、中間層用塗布液には、例えば、ホウ酸等保護層のバインダーと架橋反応する架橋剤などの硬化剤を添加してもよい。

【0112】

＜支持体＞

上記支持体としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）トリアセチルセルロース（TAC）、紙、プラスチック樹脂ラミネート紙、合成紙等が挙げられる。また、透明な感熱記録材料を得る場合には、透明支持体を使用する必要がある、該透明支持体としては、例えば、ポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレート等のポリエステルフィルム、三酢酸セルロースフィルム、ポリプロピレンやポリエチレン等のポリオレフィンフィルム等の合成高分子フィルムが挙げられる。

【0113】

上記支持体は、単独であるいは貼り合わせて使用することができる。

上記合成高分子フィルムの厚さとしては、 $25 \sim 300 \mu\text{m}$ が好ましく、 $100 \sim 250 \mu\text{m}$ がより好ましい。

【0114】

上記合成高分子フィルムは任意の色相に着色されていてもよく、高分子フィルムを着色する方法としては、フィルム成形前に予め樹脂に染料を混練しフィルム状に成形する方法、染料を適当な溶剤に溶かした塗布液を調製しこれを透明無色な樹脂フィルム上に公知の塗布方法、例えばグラビアコート法、ローラーコート

法、ワイヤーコート法等により塗布、乾燥する方法等が挙げられる。中でも、青色染料を混練したポリエチレンテレフタレートやポリエチレンナフタレート等のポリエステル樹脂をフィルム状に成形し、これに耐熱処理、延伸処理、帯電防止処理を施したものが好ましい。

【 0 1 1 5 】

上記感熱記録層、保護層、光透過率調整層、中間層等は、支持体上に、ブレード塗布法、エアナイフ塗布法、グラビア塗布法、ロールコーティング塗布法、スプレー塗布法、ディップ塗布法、バー塗布法等の公知の塗布方法により塗布し、乾燥して形成することができる。

【 0 1 1 6 】

【実施例】

以下、実施例を用いて本発明の感熱記録材料について具体的に説明する。ただし、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。尚、本実施例中の「部」及び「%」は、特に断わりのない限り「質量部」及び「質量%」を意味する。

【 0 1 1 7 】

【実施例 1】

(フタル化ゼラチン溶液の調製)

フタル化ゼラチン(ニッピコラーゲン(株)製の商品名「MGPゼラチン」) 32部、1, 2-ベンゾチアゾリン-3-オン(3.5%メタノール溶液、大東化学工業所(株)製) 0.9143部、イオン交換水 367.1部を混合し、40℃にて溶解してフタル化ゼラチン水溶液を得た。

【 0 1 1 8 】

(アルカリ処理ゼラチン溶液の調製)

アルカリ処理低イオンゼラチン(新田ゼラチン(株)製の商品名「#750ゼラチン」) 25.5部、1, 2-ベンゾチアゾリン-3-オン(3.5%メタノール溶液、大東化学工業所(株)製) 0.7286部、水酸化カルシウム 0.153部、イオン交換水 143.6部を混合し、50℃にて溶解して乳化物作製用アルカリ処理ゼラチン水溶液を得た。

【 0 1 1 9 】

(1) イエロー感熱記録層液の調製

(ジアソニウム塩内包マイクロカプセル液 (a) の調製)

酢酸エチル 16.1 部に、下記ジアソニウム化合物 (A) (最大吸収波長 420 nm) 2.0 部、下記ジアソニウム化合物 (B) (最大吸収波長 420 nm) 2.2 部、モノイソプロピルピフェニル 4.8 部、フタル酸ジフェニル 4.8 部及びジフェニルー (2, 4, 6-トリメチルベンゾイル) フォスフィンオキサイド (BASF ジャパン (株) 製の商品名「ルシリン TPO」) 0.4 部を添加し、40℃ に加熱して均一に溶解した。該混合液にカプセル壁材としてキシリレンジイソシアネート/トリメチロールプロパン付加物とキシリレンジイソシアネート/ビスフェノール A 付加物との混合物 (三井武田ケミカル (株) 製の商品名「タケネート D119N」、50% 酢酸エチル溶液) 8.6 部を添加し、均一に攪拌し混合液 (I) を得た。

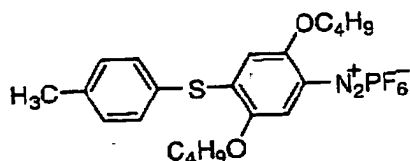
【0120】

別途、前記フタル化ゼラチン水溶液 58.6 部にイオン交換水 16.3 部、「Scrapp AG-8」(50%、日本精化 (株) 製) 0.40 部添加し、混合液 (II) を得た。

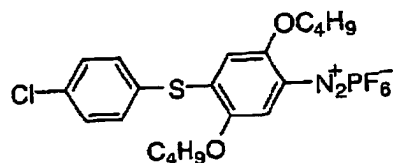
上記混合液 (II) に前記混合液 (I) を添加し、ホモジナイザー (日本精機製作所 (株) 製) を用いて 40℃ の下で乳化分散した。得られた乳化液に水 20 部を加え均一化した後、40℃ 下で攪拌し酢酸エチルを除去しながら 3 時間カプセル化反応を行なった。この後、イオン交換樹脂「アンバーライト IRA68」(オルガノ (株) 製) 4.1 部、「アンバーライト IRC50」(オルガノ (株) 製) 8.2 部を加え、更に 1 時間攪拌した。その後、イオン交換樹脂を濾過して取り除き、カプセル液の固形分濃度が 20.0% になる様に濃度調節し、ジアソニウム塩化合物内包マイクロカプセル液 (a) を得た。得られたマイクロカプセルの粒径は、堀場製作所 (株) 製の粒径分布測定装置「LA-700」で測定した結果、メジアン径で 0.36 μm であった。

【0121】

【化 3 2】



ジアゾニウム化合物 (A)



ジアゾニウム化合物 (B)

【0 1 2 2】

(カプラー化合物乳化液 (a) の調製)

酢酸エチル 33.0 部に下記カプラー化合物 (C) 9.9 部と、トリフェニルグアニジン (保土ヶ谷化学 (株) 製) 9.9 部、4,4'-(m-フェニレンジイソプロピリデン)ジフェノール (三井石油化学 (株) 製の商品名「ビスフェノール M」) 20.8 部、3,3,3',3'-テトラメチル-5,5',6,6'-テトラ(1-プロピロキシ)-1,1'-スピロビスインダン 3.3 部、4-(2-エチルヘキシルオキシ)ベンゼンスルホン酸アミド (マナック (株) 製) 13.6 部、4-n-ペンチルオキシベンゼンスルホン酸アミド (マナック (株) 製) 6.8 部、及びドデシルベンゼンスルホン酸カルシウム (竹本油脂 (株) 製の商品名「パイオニン A-41-C」、70%メタノール溶液) 4.2 部を溶解し、混合液 (III) を得た。

【0 1 2 3】

別途、前記アルカリ処理ゼラチン水溶液 206.3 部にイオン交換水 107.3 部を混合し、混合液 (IV) を得た。

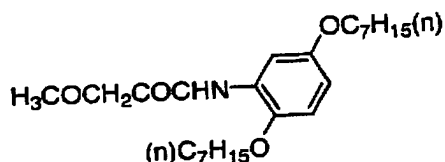
上記混合液 (IV) に前記混合液 (III) を添加し、ホモジナイザー (日本精機製作所 (株) 製) を用いて 40℃ の下で乳化分散した。得られたカプラー化合物乳化物を減圧し加熱して、酢酸エチルを除去した後、固形分濃度が 26.5% になる様に濃度調節を行なった。得られたカプラー化合物乳化物の粒径は、堀場製作所 (株) 製の粒径分布測定装置「LA-700」で測定した結果、メジアン径で 0.21 μm であった。

更に上記カプラー化合物乳化物 100 部に対して、SBR ラテックス (住化エ

イビーエスラテックス（株）製の商品名「SN-307」、48%液）を26.5%に濃度調整したものを9部添加して均一に攪拌してカプラー化合物乳化液（a）を得た。

【0124】

【化33】



カプラー化合物（C）

【0125】

（塗布液（a）の調製）

前記ジアソニウム塩内包マイクロカプセル液（a）及び上記カプラー化合物乳化液（a）を、内包するカプラー化合物／ジアソ化合物の質量比が2.2／1になるように混合し、感熱記録層用塗布液（a）を得た。

【0126】

（2）マゼンタ感熱記録層液の調製

（ジアソニウム塩内包マイクロカプセル液（b）の調製）

酢酸エチル15.1部に、下記ジアソニウム化合物（D）（最大吸収波長365nm）2.8部、フタル酸ジフェニル3.8部、フェニル-2-ベンゾイロキシ安息香酸エステル3.9部、下記エステル化合物（共栄油脂化学（株）製の商品名「ライトエステルTMP」）4.2部及びドデシルベンゼンスルホン酸カルシウム（竹本油脂（株）製の商品名「パイオニンA-41-C」、70%メタノール溶液）0.2部を添加し、加熱して均一に溶解した。該混合液にカプセル壁材としてキシリレンジイソシアネート／トリメチロールプロパン付加物とキシリレンジイソシアネート／ビスフェノールA付加物との混合物（三井武田ケミカル（株）製の商品名「タケネートD119N」、50%酢酸エチル溶液）3.0部とキシリレンジイソシアネート／トリメチロールプロパン付加物（三井武田ケミ

カル（株）製の商品名「タケネート D110N」、75%酢酸エチル溶液）6.8部を添加し、均一に攪拌し混合液（V）を得た。

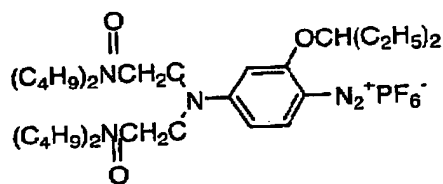
【0127】

別途、前記フタル化ゼラチン水溶液 55.3部にイオン交換水 21.0部添加し混合して、混合液（VI）を得た。

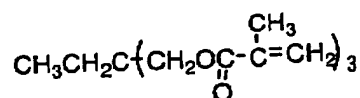
上記混合液（VI）に前記混合液（V）を添加し、ホモジナイザー（日本精機製作所（株）製）を用いて40℃の下で乳化分散した。得られた乳化液に水 24部を加え均一化した後、40℃下で攪拌し酢酸エチルを除去しながら3時間かけてカプセル化反応を行なった。この後、イオン交換樹脂「アンバーライト IRA 68」（オルガノ（株）製）4.1部、「アンバーライト IRC 50」（オルガノ（株）製）8.2部を加え、更に1時間攪拌した。その後、イオン交換樹脂を濾過して取り除き、カプセル液の固形分濃度が20.0%になる様に濃度を調節して、ジアソニウム塩内包マイクロカプセル液（b）を得た。得られたマイクロカプセルの粒径は、堀場製作所（株）製の粒径分布測定装置「LA-700」で測定した結果、メジアン径で0.43 μmであった。

【0128】

【化34】



ジアソニウム化合物（D）



エステル化合物

【0129】

（カプラー化合物乳化液（b）の調製）

酢酸エチル 36.9部に下記カプラー化合物（E）11.9部とトリフェニルグアニジン（保土ヶ谷化学（株）製）14.0部、4,4'-（m-フェニレンジイソプロピリデン）ジフェノール（三井石油化学（株）製）の商品名「ビスフェノールM」）14.0部、1,1-（p-ヒドロキシフェニル）-2-エチル

ヘキサン 14.0 部、3, 3, 3', 3'-テトラメチル-5, 5', 6, 6'-テトラ(1-プロピロキシ)-1, 1'-スピロビスインダン 3.5 部、下記化合物 (G) 3.5 部、リン酸トリクレジル 1.7 部、マレイン酸ジエチル 0.8 部、ドデシルベンゼンスルホン酸カルシウム (竹本油脂 (株) 製の商品名「パイオニン A-41-C」、70% メタノール溶液) 4.5 部を溶解し、混合液 (VII) を得た。

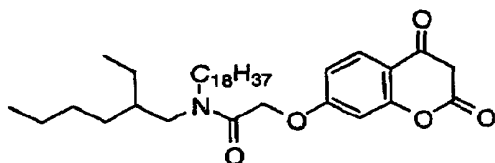
【0130】

別途、前記アルカリ処理ゼラチン水溶液 206.3 部にイオン交換水 107.3 部を混合し、混合液 (VIII) を得た。

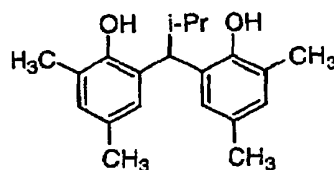
上記混合液 (VIII) に前記混合液 (VII) を添加し、ホモジナイザー (日本精機製作所 (株) 製) を用いて 40℃ の下で乳化分散した。得られたカプラー化合物乳化物を減圧し加熱して、酢酸エチルを除去した後、固形分濃度が 24.5% になる様に濃度調節を行ない、カプラー化合物乳化液 (b) を得た。得られたカプラー化合物乳化液の粒径は、堀場製作所 (株) 製の粒径分布測定装置「LA-700」で測定した結果、メジアン径で 0.22 μm であった。

【0131】

【化 35】



カプラー化合物 (E)



化合物 (G)

【0132】

(塗布液 (b) の調製)

前記ジアゾニウム塩内包マイクロカプセル液 (b) 及び上記カプラー化合物乳化液 (b) を、内包するカプラー化合物/ジアゾ化合物の質量比が 3.5/1 になる様に混合した。更に、ポリスチレンスルホン酸 (一部水酸化カリウム中和型) 5% 水溶液をカプセル液量 10 部に対し、0.2 部になる様に混合し、感熱記

録層用塗布液 (b) を得た。

【 0 1 3 3 】

(3) シアン感熱記録層液の調製

(電子供与性染料前駆体内包マイクロカプセル液 (c) の調製)

酢酸エチル 18.1 部に、下記電子供与性染料 (H) 7.6 部、1-メチルプロピルフェニル-フェニルメタン及び1-(1-メチルプロピルフェニル)-2-フェニルエタンの混合物 (日本石油 (株) 製の商品名「ハイゾール SAS-310」) 8.0 部、下記化合物 (I) (チバガイギー (株) 製の商品名「Irgaperm 2140」) 8.0 部を添加し、加熱して均一に溶解した。該混合液にカプセル壁剤としてキシリレンジイソシアネート/トリメチロールプロパン付加物 (三井武田ケミカル (株) 製の商品名「タケネート D110N」、75%酢酸エチル溶液) 7.2 部とポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート (日本ポリウレタン工業 (株) 製の商品名「ミリオネート MR-200」) 5.3 部とを添加し、均一に攪拌し混合液 (IX) を得た。

【 0 1 3 4 】

別途、前記フタル化ゼラチン水溶液 28.8 部にイオン交換水 9.5 部、「Scraph AG-8」 (日本精化 (株) 製、50%) 0.17 部及びドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (10%水溶液) 4.3 部を添加し混合して、混合液 (X) を得た。

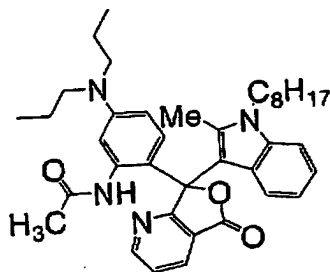
上記混合液 (X) に前記混合液 (IX) を添加し、ホモジナイザー (日本精機製作所 (株) 製) を用いて 40℃ の下で乳化分散した。得られた乳化液に水 50 部、テトラエチレンペンタミン 0.12 部を加え均一化し、65℃ 下で攪拌し酢酸エチルを除去しながら 3 時間かけてカプセル化反応を行ない、カプセル液の固形分濃度が 33% になるように濃度調節してマイクロカプセル液を得た。得られたマイクロカプセルの粒径は、堀場製作所 (株) 製の粒径分布測定装置「LA-700」で測定した結果、メジアン径で 1.00 μm であった。

更に上記マイクロカプセル液 100 部に対して、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 25%水溶液 (花王 (株) 製の商品名「ネオペレックス F-25」) 3.7 部と 4,4'-ビストリアジニルアミノスチルベン-2,2'-ジスル

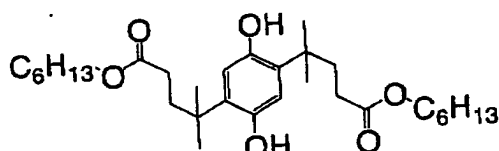
フォン誘導体を含む蛍光増白剤（日本曹達（株）製の商品名「Kaycol 1 BXNL」）5.0部を添加して均一に攪拌して電子供与性染料前駆体内包マイクロカプセル分散液（c）を得た。

【0135】

【化36】



電子供与性染料（H）



化合物（I）

【0136】

（電子受容性化合物分散液（c）の調製）

前記フタル化ゼラチン水溶液11.3部にイオン交換水30.1部、4,4'-（p-フェニレンジイソプロピリデン）ジフェノール（三井石油化学（株）製の商品名「ビスフェノールP」）15部、2-エチルヘキシルコハク酸ナトリウム2%水溶液3.8部を加えて、ボールミルにて一晩かけて分散し、分散液を得た。この分散液の固形分濃度は26.6%であった。

上記分散液100部に、前記アルカリ処理ゼラチン水溶液45.2部加えて、30分攪拌した後、分散液の固形分濃度が23.5%となる様にイオン交換水を加えて電子受容性化合物分散液（c）を得た。

【0137】

（塗布液（c）の調製）

前記電子供与性染料前駆体内包マイクロカプセル液（c）及び上記電子受容性化合物分散液（c）を、電子受容性化合物／電子供与性染料前駆体の質量比が10／1になる様に混合し、塗布液（c）を得た。

【0138】

（4）中間層用塗布液の調製

アルカリ処理低イオンゼラチン（新田ゼラチン（株）製の商品名「#750ゼラチン」）100.0部、1,2-ベンゾチアゾリン-3-オン（3.5%メタノール溶液、大東化学工業所（株）製）2.857部、水酸化カルシウム0.4部、イオン交換水521.643部を混合し、50℃にて溶解し、中間層作製用ゼラチン水溶液を得た。

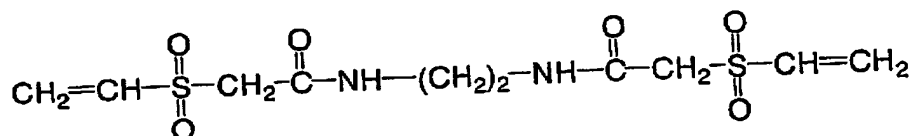
【0139】

上記中間層作製用ゼラチン水溶液10.0部、（4-ノニルフェノキシトリオキシエチレン）ブチルスルホン酸ナトリウム（三協化学（株）製、2.0%水溶液）0.05部、ポリスチレンスルホン酸（一部水酸化カリウム中和型）5%水溶液0.19部、ホウ酸（4.0%水溶液）2.7部、下記化合物（J）（和光純薬（株）製）の4%水溶液3.42部、下記化合物（J'）（和光純薬（株）製）の4%水溶液1.13部、イオン交換水0.67部を混合し、中間層用塗布液とした。

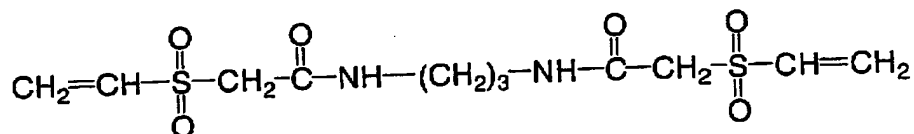
【0140】

【化37】

化合物（J）



化合物（J'）



【0141】

（5）光透過率調整用塗布液の調製

（紫外線吸収剤前駆体マイクロカプセル液の調製）

酢酸エチル71部に紫外線吸収剤前駆体として〔2-アリル-6-（2H-ベンゾトリアゾール-2-イル）-4-tert-オクチルフェニル〕ベンゼンスルホナート14.5部、2,2'-tert-オクチルヒドロキノン5.0部、燐酸トリク

レジル 1. 9 部、 α -メチルスチレンダイマー（三井化学（株）製の商品名「M S D - 1 0 0」） 5. 7 部、ドデシルベンゼンスルホン酸カルシウム（竹本油脂（株）製の商品名「パイオニン A - 4 1 - C」、7 0 %メタノール溶液） 0. 3 0 部を均一に溶解した。該混合液にカプセル壁材としてキシリレンジイソシアネート／トリメチロールプロパン付加物（三井武田ケミカル（株）製の商品名「タケネート D 1 1 0 N」、7 5 %酢酸エチル溶液） 5 4. 7 部を添加し、均一に攪拌して、紫外線吸収剤前駆体混合液（VII）を得た。

【 0 1 4 2 】

別途、イタコン酸変性ポリビニルアルコール（クラレ（株）製の商品名「K L - 3 1 8」） 5 2 部に 3 0 % 磷酸水溶液 8. 9 部、イオン交換水 5 3 2. 6 部を混合し、紫外線吸収剤前駆体マイクロカプセル液用 P V A 水溶液を調製した。

【 0 1 4 3 】

上記紫外線吸収剤前駆体マイクロカプセル液用 P V A 水溶液 5 1 6. 0 6 部に前記紫外線吸収剤前駆体混合液（VII）を添加し、ホモジナイザー（日本精機製作所（株）製）を用いて 2 0 °C の下で乳化分散した。得られた乳化液にイオン交換水 2 5 4. 1 部を加え均一化した後、4 0 °C 下で攪拌しながら 3 時間かけてカプセル化反応を行なった。この後、イオン交換樹脂「アンバーライト M B - 3」（オルガノ（株）製） 9 4. 3 部を加え、更に 1 時間攪拌した。その後、イオン交換樹脂を濾過して取り除きカプセル液の固形分濃度が 1 3. 5 % になる様に濃度調節した。得られたマイクロカプセルの粒径は、堀場製作所（株）製の粒径分布測定装置「L A - 7 0 0」で測定した結果、メジアン径で 0. 2 3 \pm 0. 0 5 μ m であった。

このカプセル液 8 5 9. 1 部にカルボキシ変性スチレンブタジエンラテックス（住友ノーガタック（株）製の商品名「S N - 3 0 7」、4 8 % 水溶液） 2. 4 1 6 部、イオン交換水 3 9. 5 部を混合し、紫外線吸収剤前駆体マイクロカプセル液を得た。

【 0 1 4 4 】

（光透過率調整層用塗布液の調製）

上記紫外線吸収剤前駆体マイクロカプセル液 1 0 0 0 部、4 % 水酸化ナトリウ

ム水溶液 7.75 部、(4-ノニルフェノキシトリオキシエチレン)ブチルスルホン酸ナトリウム(三協化学(株)製、2.0%水溶液) 73.39 部を混合し、光透過率調整層用塗布液を得た。

【0145】

(6) 保護層用塗布液の調製

(保護層用ポリビニルアルコール溶液の調製)

ビニルアルコール-アルキルビニルエーテル共重合体(電気化学工業(株)製の商品名「EP-130」) 150 部、アルキルスルホン酸ナトリウムとポリオキシエチレンアルキルエーテル燐酸エステルとの混合液(東邦化学工業(株)製の商品名「ネオスコアCM-57」、54%水溶液) 7.5 部、アセチレンジオールの酸化エチレン付加物(エアープロダクツジャパン(株)製の商品名「ダイノール604」) 7.05 部、シリコン系界面活性剤(東レ・ダウコーニング(株)製の商品名「SYLGARD309」) 7.05 部、イオン交換水 3592 部を混合し、90℃の下で1時間かけて溶解し均一な保護層用ポリビニルアルコール溶液を得た。

【0146】

(保護層用顔料分散液の調製)

硫酸バリウム(堺化学工業(株)製の商品名「BF-21F」、硫酸バリウム含有量93%以上、) 8 部に陰イオン性特殊ポリカルボン酸型高分子活性剤(花王(株)製の商品名「ポイズ532A」、40%水溶液) 0.2 部、イオン交換水 11.8 部を混合し、ダイノミルにて分散して硫酸バリウム(保護層用顔料)分散液を調製した。この分散液の粒径は、堀場製作所(株)製の粒径分布測定装置「LA-700」で測定した結果、メジアン径で0.15 μm であった。

【0147】

(保護層用マット剤分散液の調製)

小麦澱粉(新進食料工業(株)製の商品名「小麦澱粉S」) 220 部に1-2ベンズイソチアゾリン-3-オンの水分散物(I. C. I (株)製の商品名「PROXEL B. D」) 3.81 部、イオン交換水 1976.19 部を混合し、均一に分散し、保護層用マット剤分散液を得た。

【0148】

(保護層用塗布液の調製)

前記保護層用ポリビニルアルコール溶液1000部に(4-ノニルフェノキシトリオキシエチレン)ブチルスルホン酸ナトリウム(三協化学(株)製、2.0%水溶液)50部、前記保護層用顔料分散液55部、上記保護層用マツト剤分散液16.65部、ステアリン酸亜鉛分散液(中京油脂(株)製の商品名「ハイミクロンL111」、21%水溶液)48.7部、炭酸ジルコニウムアンモニウム(ニューテックス(株)製の商品名「ジルコソルAC7」、13%水溶液)9.6部、イオン交換水280部を均一に混合して、保護層用塗布液を得た。

【0149】

(7) 支持体の作製

(下塗り層用塗布液の調製)

酵素分解ゼラチン(平均分子量:10000、PAGI法粘度:1.5mPa・s(15mP)、PAGI法ゼリー強度:20g)40部をイオン交換水60部に加えて40℃で攪拌し溶解して下塗り層用ゼラチン水溶液を調製した。

別途、水膨潤性の合成雲母(コープケミカル(株)製の商品名「ソマシフME100」、アスペクト比:1000)8部と水92部とを混合した後、ビスコミルで湿式分散し、平均粒径が2.0 μ mの雲母分散液を得た。この雲母分散液に雲母濃度が5%となるように水を加え、均一に混合し、所望の雲母分散液を調製した。

【0150】

温度40℃の40%濃度の上記下塗り層用ゼラチン水溶液100部に、水120部及びメタノール556部を加え、十分攪拌混合した後、上記5%雲母分散液208部を加えて、十分攪拌混合し、1.66%ポリエチレンオキサイド系界面活性剤7.5部を加えた。そして液温を35℃~40℃に保ち、エポキシ化合物のゼラチン硬膜剤7.3部を加えて下塗り層用塗布液(5.7%)を調製し、下塗り層用塗布液を得た。

【0151】

(下塗り層付き支持体の作製)

LBPS 50 部とLBPK 50 部とからなる木材パルプをデイスクリファイナーによりカナディアンフリーネス 300 cc まで叩解し、エポキシ化ベヘン酸アミド 0.5 部、アニオンポリアクリルアミド 1.0 部、硫酸アルミニウム 1.0 部、ポリアミドポリアミンエピクロルヒドリン 0.1 部、カチオンポリアクリルアミド 0.5 部をいずれもパルプに対する絶乾質量比で添加し長網抄紙機により坪量 114 g/m^2 の原紙を抄造し、カレンダー処理を施して厚み $100 \mu\text{m}$ に調整した。

【0152】

次に原紙の両面にコロナ放電処理を施した後、溶融押し出し機を用いてポリエチレンを樹脂厚 $36 \mu\text{m}$ となる様にコーティングし、マット面からなる樹脂層を形成した（この面を「ウラ面」と称する）。次に上記樹脂層を形成した面とは反対側に溶融押し出し機を用いてアナターゼ型二酸化チタンを 10% および微量の群青を含有したポリエチレンを樹脂厚 $50 \mu\text{m}$ となる様にコーティングし、光沢面からなる樹脂層を形成した（この面を「オモテ面」と称する）。ウラ面のポリエチレン樹脂被覆面にコロナ放電処理を施した後、帯電防止剤として酸化アルミニウム（日産化学工業（株）製の商品名「アルミナゾル 100」）／二酸化珪素（日産化学工業（株）製の商品名「スノーテックス O」）＝1/2（質量比）を水に分散させて乾燥後の質量で 0.2 g/m^2 塗布した。次にオモテ面のポリエチレン樹脂被覆面にコロナ放電処理を施した後、上記下塗り層用塗布液を雲母の塗布量が 0.26 g/m^2 となるように塗布し、下塗り層付き支持体を得た。

【0153】

（8）多色感熱記録材料の作製

上記の下塗り層付き支持体の表面に、下から、前記感熱記録層用塗布液（c）、前記中間層用塗布液、前記感熱記録層用塗布液（b）、前記中間層用塗布液、前記感熱記録層用塗布液（a）、前記光透過率調整層用塗布液、前記保護層用塗布液の順に 7 層同時に連続塗布し、温度 30°C 相対湿度 30%、及び温度 40°C 相対湿度 30% の条件下でそれぞれ乾燥して、実施例 1 に係わる多色感熱記録材料を得た。

この際、上記感熱記録層用塗布液（a）の塗布量は、液中に含まれるジアゾニ

ウム化合物 (A) の固形分塗布量で 0.078 g/m^2 となる様に調整し、同様に上記感熱記録層用塗布液 (b) の塗布量は、液中に含まれるジアゾニウム化合物 (D) の固形分塗布量で 0.206 g/m^2 となる様に調整し、上記感熱記録層用塗布液 (c) の塗布量は液中に含まれる電子供与性染料 (H) の固形分塗布量で 0.355 g/m^2 となる様に調整して塗布を行なった。

【0154】

また、上記中間層用塗布液の塗布量は、(a) と (b) の間では固形分塗布量が 2.50 g/m^2 、(b) と (c) の間では固形分塗布量が 3.45 g/m^2 となる様に調整して、更に上記光透過率調整層用塗布液の塗布量は固形分塗布量で 2.35 g/m^2 となる様に、上記保護層用塗布液の塗布量は固形分塗布量で 1.60 g/m^2 となる様に調整して塗布を行なった。

【0155】

[実施例 2]

実施例 1 において、中間層用塗布液に添加するホウ酸 (4.0% 水溶液) の配合量を「2.7 部」から「3.6 部」に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして実施例 2 に係わる多色感熱記録材料を得た。

【0156】

[実施例 3]

実施例 1 において、保護層用塗布液に添加する炭酸ジルコニウム (13% 水溶液) の配合量を「9.6 部」から「4.8 部」に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして実施例 3 に係わる多色感熱記録材料を得た。

【0157】

[比較例 1]

実施例 1 において、保護層用塗布液に添加する炭酸ジルコニウム (13% 水溶液) を除去したこと以外は、実施例 1 と同様にして比較例 1 に係わる多色感熱記録材料を得た。

【0158】

[比較例 2]

実施例 1 において、中間層用塗布液に添加するホウ酸 (4.0% 水溶液) を除

去したこと以外は、実施例 1 と同様にして比較例 2 に係わる多色感熱記録材料を得た。

【0159】

[比較例 3]

実施例 1 において、中間層用塗布液に添加するホウ酸（4.0%水溶液）及び保護層用塗布液に添加する炭酸ジルコニウム（13%水溶液）を除去したこと以外は、実施例 1 と同様にして比較例 3 に係わる多色感熱記録材料を得た。

【0160】

(9) 評価試験

上記の実施例及び比較例の各多色感熱記録材料について、以下の評価試験を行った。その結果を下記の表 4 に示した。

【0161】

(光沢度の測定)

富士写真フイルム（株）製のデジタルプリンター「NC370D」を用いて、各感熱記録材料に黒ベタ画像を印画した。各感熱記録材料の黒ベタ印画面の鏡面光沢度をスガ試験機（株）製のデジタル変角光沢度計「UGV-5D」を用いて 20° の入射角で測定した。

【0162】

(印画トルクの測定)

ブラテン径 12ϕ 、硬さ 40° 、押圧 6 kg/cm の治具プリンター（（株）マチレス社製の「GX-3 機」）に A5 サーマルヘッド（京セラ製の型式「KTJ-13SAN24-FFA」）を取り付けて、ライン周期 5.29 ms 、電力 0.32 W 、最大印画エネルギー 105.6 mJ/mm^2 、搬送速度 16 mm/s の印画条件で階調印画を行なった。その際に、感熱記録材料とブラテンロールとの間に生じるトルクを印画エネルギーが 17 mJ/mm^2 、 40 mJ/mm^2 および 95 mJ/mm^2 の時に測定し、これを動摩擦係数に換算した。

【0163】

(負荷変動ムラの評価)

富士写真フイルム（株）製のデジタルプリンター「NC370D」を用いて、

各感熱記録材料に高エネルギー部（黒ベタ帯）画像と低エネルギー部（白地部）が連続的に印画されるテストパターンを印画し、濃度のムラの程度を目視によって観察し下記の基準に従って評価した。

〔基準〕

- A A : 濃度ムラの発生が認められなかった。
- B B : 弱い濃度ムラの発生が部分的に認められた。
- C C : 強い濃度ムラの発生が認められた。

【 0 1 6 4 】

【表 4】

	ジルコニウム 添加量 ^{*)}	ホウ酸 添加量 ^{*)}	印 画 ト ル ク			負荷変動ムラ	光沢度
			17mJ/mm ²	40mJ/mm ²	95mJ/mm ²		
実施例 1	3.0%	15%	0.27	0.16	0.16	AA	48
実施例 2	3.0%	10%	0.28	0.16	0.17	AA	49
実施例 3	1.5%	15%	0.27	0.16	0.16	AA	47
比較例 1	—	15%	0.31	0.19	0.20	BB	42
比較例 2	3.0%	—	0.32	0.19	0.21	BB	44
比較例 3	—	—	0.40	0.26	0.25	CC	24

*)PVA樹脂に対する質量%で表す。

【0165】

上記表 4 の結果から、感熱記録材料としてホウ酸と水溶性ジルコニウム化合物を含有する本発明の多色感熱記録材料（実施例 1～3）は、光沢性に優れ、負荷変動ムラ（濃度ムラ）が抑制され、印画トルクが低減されており、高品質な画像を記録できる感熱記録材料であることが判明した。一方、ホウ酸又は／及び水溶性ジルコニウム化合物を含有しない比較例の多色感熱記録材料（比較例 1～3）は、光沢性や負荷変動ムラ及び印画トルクが良くなく、品質で劣る感熱記録材料

であった。

【 0 1 6 6 】

【発明の効果】

本発明によれば、高速・高エネルギーで同一面に複数回印画を行なう感熱記録材料において、高い光沢度を有し、印画トルクを軽減して濃度ムラを抑制した、高品質な画像を記録することが可能な感熱記録材料を提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高速・高エネルギー下で同一面に複数回印画を行なう感熱記録材料において、高い光沢度を有し、且つ印画トルクを軽減して濃度ムラを抑制した、高品質の画像を記録することができる感熱記録材料を提供する。

【解決手段】 支持体上に、感熱記録層と、少なくともポリビニルアルコールと無機超微粒子を含有する保護層とを設けた感熱記録材料であって、更にホウ酸と水溶性ジルコニウム化合物を含有することを特徴とする感熱記録材料。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日 1990年 8月14日
[変更理由] 新規登録
住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地
氏 名 富士写真フイルム株式会社